

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-63648

⑬ Int. Cl.⁵

G 03 C 8/40

識別記号

5 0 5

庁内整理番号

6956-2H

⑭ 公開 平成3年(1991)3月19日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全34頁)

⑮ 発明の名称 熱現像カラー感光材料

⑯ 特 願 平1-199645

⑰ 出 願 平1(1989)8月1日

⑱ 発 明 者 田 口 敏 樹 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内

⑲ 発 明 者 伊 藤 孝 之 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内

⑳ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

明 細 書

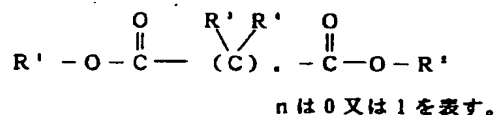
1. 発明の名称 熱現像カラー感光材料

2. 特許請求の範囲

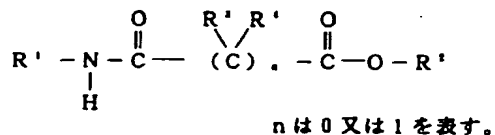
支持体上に少なくとも感光性ハロゲン化銀、バインダー、還元されると拡散性の色素を放出する非拡散性色素供与性化合物、還元剤を有する熱現像カラー感光材料において、さらに以下の一般式〔Ⅰ〕〔Ⅱ〕または〔Ⅲ〕で表される化合物を少なくとも一種含有することを特徴とする熱現像カラー感光材料。

一般式

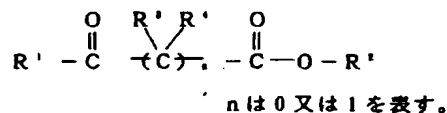
〔Ⅰ〕



〔Ⅱ〕



〔Ⅲ〕



一般式〔Ⅰ〕、〔Ⅱ〕および〔Ⅲ〕におけるR¹、R²はそれぞれ置換又は無置換の、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。

さらにR¹、R²は、水素原子、ハロゲン原子、それぞれ置換又は無置換の、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は熱現像カラー感光材料に関するものであり、特に画像の最高濃度が高く、ステインの低いポジのカラー画像を得ることができる熱現像カラー感光材料に関するものである。

(背景技術)

熱現像感光材料はこの技術分野では公知であり、熱現像感光材料とそのプロセスについては、たとえば「写真工学の基礎」非銀塩写真編(1982

年コロナ社発行)の242頁～255頁に記載されている。

熱現像でカラー画像を得る方法についても、多くの方法が提案されている。

例えば、米国特許3,531,286号、同3,761,270号、同4,021,240号、ベルギー特許第802,519号、リサーチディスクロージャー誌(以下RDと略称する)1975年9月31～32頁等には現像薬の酸化体とカプラーとの結合により色画像を形成する方法が提案されている。

しかし、上記のカラー画像を得る熱現像感光材料は非定着型であるため画像形成後もハロゲン化銀が残っており、強い光にさらされたり、長期保存をすると徐々に白地が着色してくるという重大な問題が引き起こされる。さらに、以上の諸方法では一般に現像に比較的時間を要し、得られた画像も高いカブリと低い画像濃度しか得られないという欠点を有していた。

これらの欠点を改善するため、加熱により画像

状に拡散性の色素を形成または放出させ、この拡散性の色素を、水などの溶媒によって媒染剤を有する受像材料に転写する方法が提案されている。

(米国特許4,500,626号、同4,483,914号、同4,503,137号、同4,559,290号;特開昭59-165054号等)

上記の方法では、まだ現像温度が高く、感光材料の経時安定性も充分とは言えない。そこで塩基あるいは塩基ブレイカーと微量の水の存在下で加熱現像し、色素の転写を行わせることにより現像促進、現像温度の低下、処理の簡易化をする方法が特開昭59-218,443号、同61-238056号、欧州特許210,660A2号等に開示されている。

熱現像でボジのカラー画像を得る方法についても多くの方法が提案されている。

例えば、米国特許4559290号にはいわゆるDRR化合物を色素放出能力のない酸化型にした化合物を還元剤もしくはその前駆体を存在させ、熱現像によりハロゲン化銀の露光量に応じて還元

剤を酸化させ、酸化されずに残った還元剤により還元して拡散性色素を放出させる方法が提案されている。また、欧州特許公開220746号、公開技報87-6199(第12巻22号)には、同様の機構で拡散性色素を放出する化合物として、N-X結合(Xは酸素原子、窒素原子または硫黄原子を表す)の還元的な開裂によつて拡散性色素を放出する化合物を用いる熱現像カラー感光材料が記載されている。

しかしながら、ボジのカラー画像を与える上記熱現像カラー感光材料は画像のステイン、鮮鋭度、調子再現性において、市販のカラープリント材料のレベルに達するものではなかった。

<発明が解決しようとする課題>

本発明の目的は、被還元性の色素供与性化合物を用いた熱現像カラー感光材料のディスクリミネーション、鮮鋭度、調子再現性を改良することにある。

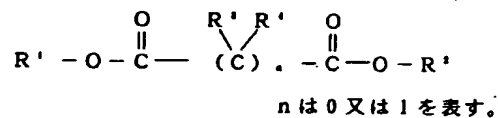
<課題を解決するための手段>

本発明の目的は、支持体上に少なくとも感光性

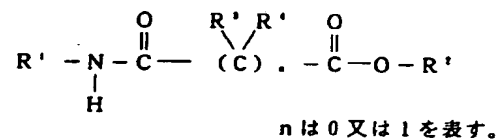
ハロゲン化銀、バインダー、還元されると拡散性の色素を放出する非拡散性色素供与性化合物(以下被還元性色素供与性化合物という)、還元剤を有する熱現像カラー感光材料において、さらに以下の一般式(I)(II)又は(III)で表される化合物を少なくとも一種含有することを特徴とする熱現像カラー感光材料によつて達成された。

一般式

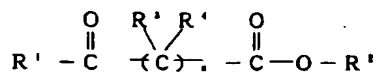
(I)



(II)



(Ⅲ)



nは0又は1を表す。

一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)および(Ⅲ)における R^1 、 R^2 はそれぞれ置換又は無置換の、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。

さらに R^3 、 R^4 は、水素原子、ハロゲン原子、それぞれ置換又は無置換の、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。

以下、一般式(Ⅰ)(Ⅱ)および(Ⅲ)の化合物について詳細に説明する。

一般式(Ⅰ)(Ⅱ)および(Ⅲ)で表される化合物は、シユウ酸、マロン酸、置換マロン酸、 α -あるいは β -ケト酸および置換 α -あるいは β -ケト酸のエステルあるいはアミド誘導体と該化合物の合成法としては、一般的に知られているエステル類およびアミド類の合成法が適用可能であり、その詳細については、日本化学会編「新実験化学講座 第14巻 有機化合物の合成と反応

例えばクロル、ブロム)、それぞれ置換又は無置換の、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基(いずれも炭素数20以下が好ましい。例については、 R^1 、 R^2 に同じ)を表す。

一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)および(Ⅲ)で表される化合物を感光材料中に添加する場合、その添加量は還元剤総量の0.01~10モル倍、好ましくは0.05~2倍の範囲内である。又、添加層としては、感光性層、中間層、保護層のいずれも選ぶことが可能であり、そのうちの一つの層に集中して添加することも、二層以上に分割して添加することも可能である。

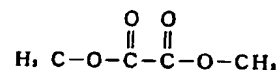
以下に一般式(Ⅰ)(Ⅱ)、または(Ⅲ)で表される化合物の具体例を示す。

(Ⅱ) (丸書) 1000頁に記述されている方法などが利用できる。

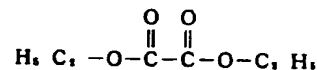
一般式(Ⅰ)(Ⅱ)および(Ⅲ)における R^1 、 R^2 は、それぞれ置換又は無置換の、アルキル基(炭素数40以下が好ましい。例えばメチル、エチル、プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、n-オクチル、n-デシル、n-ドデシル、n-ヘキサデシル、2-エチルヘキシル、デカリル、ベンジル、アルキルベンジル、アルコキシベンジル、ヒドロキシエチル、アシルオキシエチル、アルコキシエチル)、アリール基(炭素数40以下が好ましい。例えばフェニル、トリル、キシリル、クミル、アニシル、ニトロフェニル、スルホフェニル、アルコキシフェニル、クロロフェニル、ブromoフェニル)又はヘテロ環基(炭素数40以下が好ましい。例えばピリジル、フリル、チオフェニル、イミダゾリル、アルキルピリジル、キノリル)を表す。

又、 R^3 、 R^4 は水素原子、ハロゲン原子(例

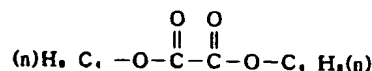
ES-1



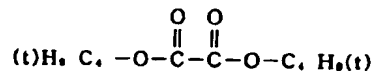
ES-2



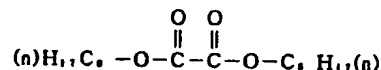
ES-3



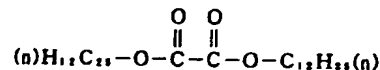
ES-4



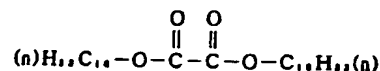
ES-5



ES-6

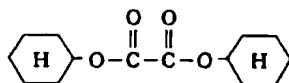


ES-7

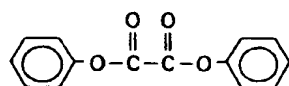


特開平3-63648(4)

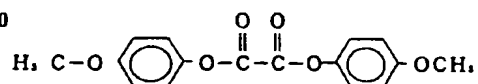
ES-8



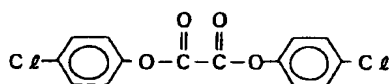
ES-9



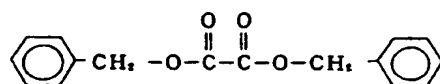
ES-10



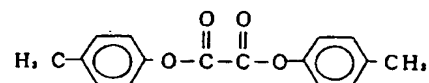
ES-11



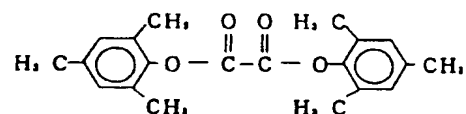
ES-12



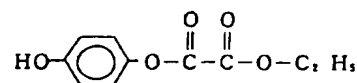
ES-13



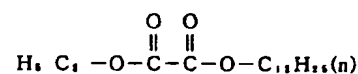
ES-14



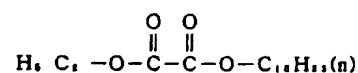
ES-15



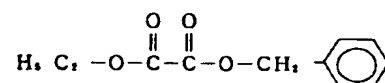
ES-16



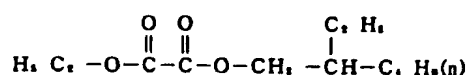
ES-17



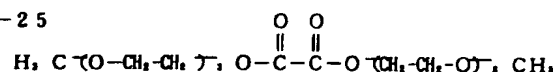
ES-18



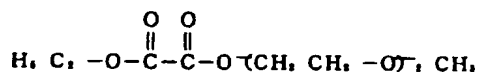
ES-19



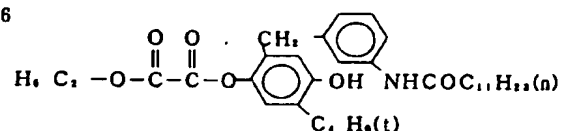
ES-25



ES-20



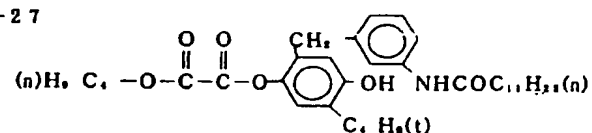
ES-26



ES-21



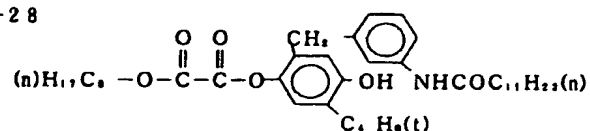
ES-27



ES-22



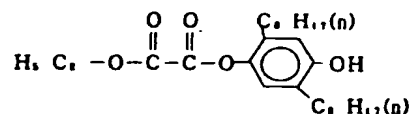
ES-28



ES-23



ES-29

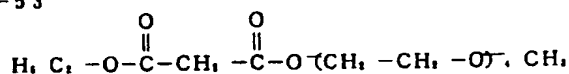


ES-24

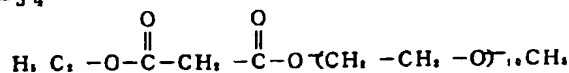


特開平3-63648 (6)

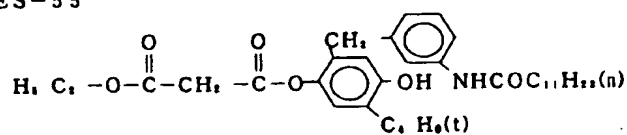
ES-53



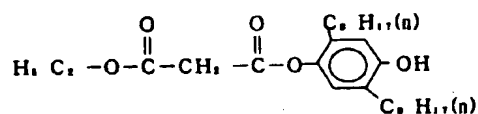
ES-54



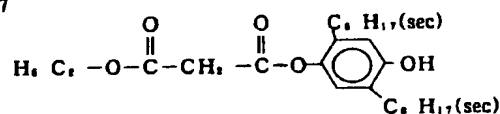
ES-55



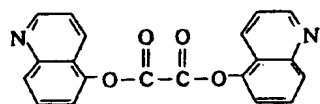
ES-56



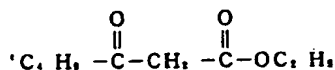
ES-57



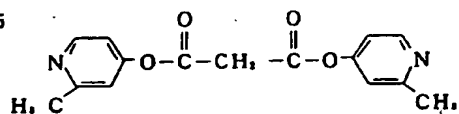
ES-63



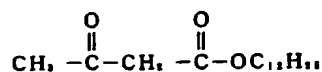
ES-64



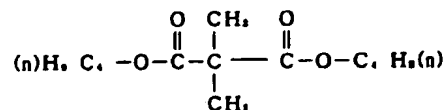
ES-65



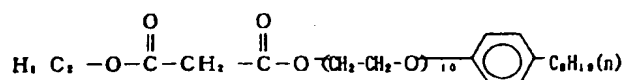
ES-66



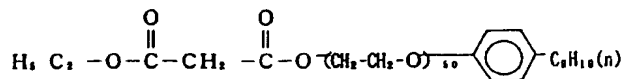
ES-67



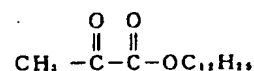
ES-58



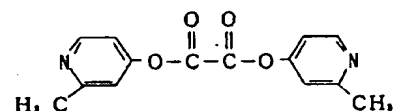
ES-59



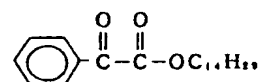
ES-60



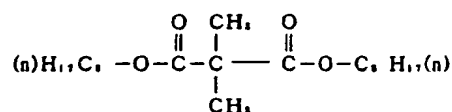
ES-61



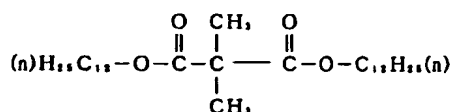
ES-62



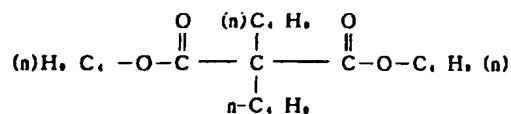
ES-68



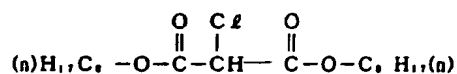
ES-69



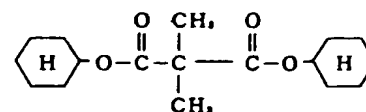
ES-70



ES-71

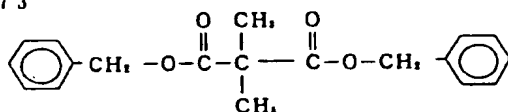


ES-72

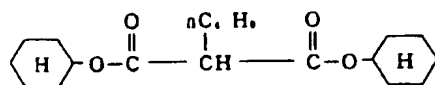


特開平3-63648 (7)

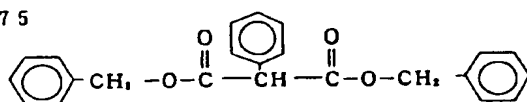
ES-73



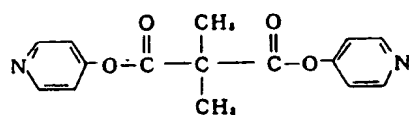
ES-74



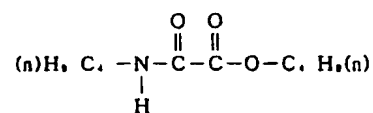
ES-75



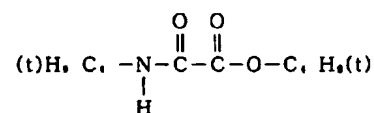
ES-76



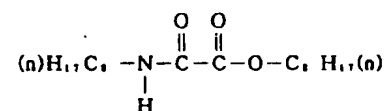
ES-77



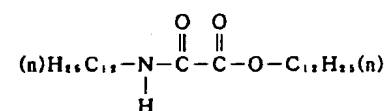
ES-78



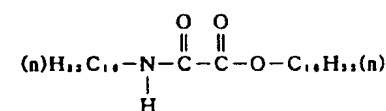
ES-79



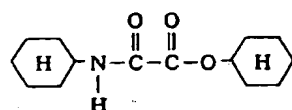
ES-80



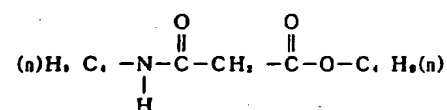
ES-81



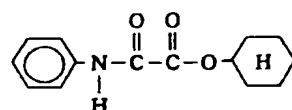
ES-82



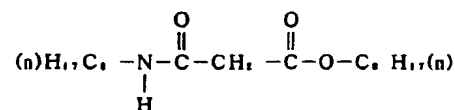
ES-87



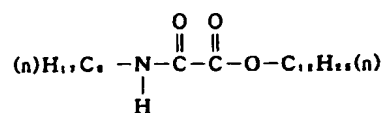
ES-83



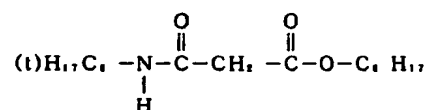
ES-88



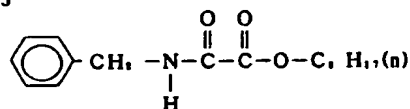
ES-84



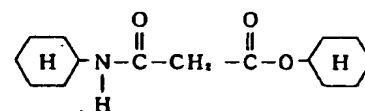
ES-89



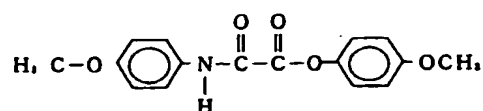
ES-85



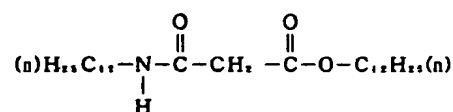
ES-90

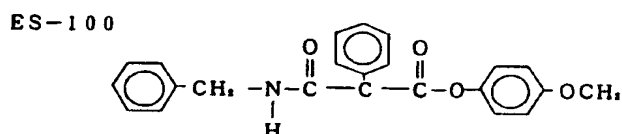
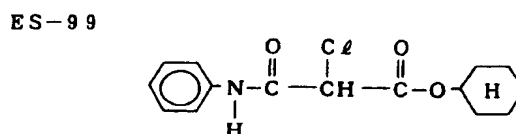
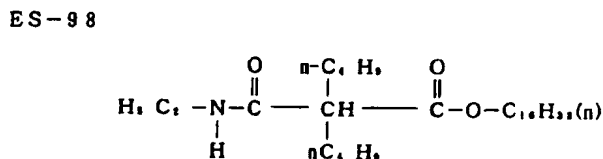
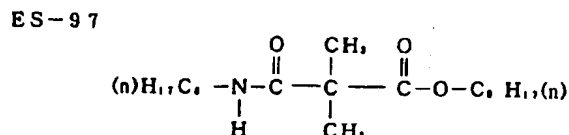
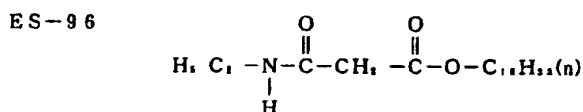
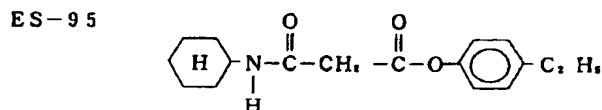
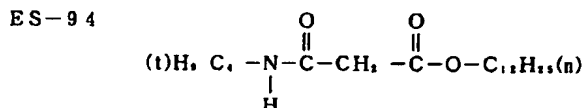
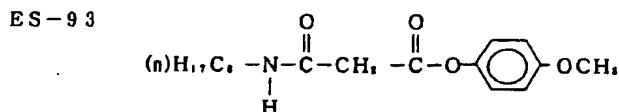
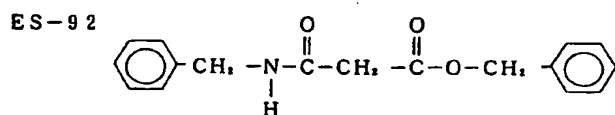


ES-86



ES-91



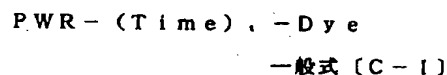


本発明では、被還元性色素供与性化合物を電子伝達剤および電子供与体と共にバインダーおよびハロゲン化銀乳剤と組合せて1単位の感光層とする。被還元性色素供与性化合物はハロゲン化銀乳剤と同一の層に添加してもよいが、隣接する層にそれぞれを別けて添加してもよい。後者の場合、被還元性色素供与性化合物の層はハロゲン化銀乳剤層の下層に位置させるのが感度の点で好ましい。この場合、電子伝達剤および電子供与体はハロゲン化銀乳剤層、被還元性色素供与性化合物層のいずれの層にも添加できる。

本発明ではこのような感光層を少なくとも2組用いる。通常フルカラーを再現するためには、互いに感色性の異なる感光層を3組設ける。例えば青感層、緑感層、赤感層の3組の組み合わせ、緑感層、赤感層、赤外感光層の3組の組み合わせなどがある。各感色層は通常型のカラー感光材料で知られている種々の配列順序を取ることができる。また、これらの各感色層は必要に応じて2層以上に分割してもよい。

次に本発明で用いる被還元性の色素供与性化合物について説明する。

本発明で用いる被還元性色素供与性化合物は、好ましくは下記一般式〔C-I〕で表される化合物である。



式中、PWRは還元されることによつて-(Time), -Dyeを放出する基を表す。

TimeはPWRから-(Time), -Dyeとして放出されたのち後続する反応を介してDyeを放出する基を表す。

tは0または1の整数を表す。

Dyeは色素またはその前駆体を表す。

最初にPWRについて詳しく説明する。

PWRは米国特許4, 139, 389号、あるいは米国特許4, 139, 379号、同4, 564, 577号、特開昭59-185333号、同57-84453号に開示されたように還元された後に分子内の求核置換反応によつて写真用試薬

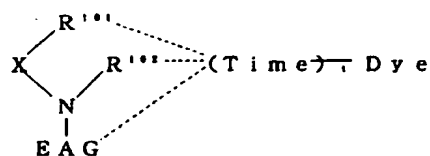
を放出する化合物における電子受容性中心と分子内求核置換反応中心を含む部分に相当するものであつても良いし、米国特許4, 232, 107号、特開昭59-101649号、リサーチディスクロージャー(1984)IV、24025号あるいは特開昭61-88257号に開示されたごとく、還元された後に分子内に電子移動反応による写真用試薬を脱離させる化合物における電子受容性のキノイド中心及びそれと写真用試薬を結びつけている炭素原子を含む部分に相当するものであつても良い。また特開昭56-142530号、米国特許4, 343, 893号、同4, 619, 884号、に開示されたような還元後に一重結合が開裂し写真用試薬を放出する化合物中の電子吸引基で置換されたアリール基及びそれと写真用試薬を連結する原子(硫黄原子または炭素原子または窒素原子)を含む部分に相当するものであつても良い。また米国特許4, 450, 223号に開示されているような、電子受容後に写真用試薬を放出するニトロ化合物中のニトロ基及びそれと写真

用試薬を連結する炭素原子を含む部分に相当するものであつても良いし、米国特許4, 609, 610号に記載された電子受容後に写真用試薬をベータ脱離するジニトロ化合物中のジエミナルジニトロ部分およびそれを写真用試薬と連結する炭素原子を含む部分に相当するものであつても良い。

また、特開昭62-106885号に記された一分子内に SO_2-X (Xは酸素、硫黄、窒素のいずれかを表わす)と電子吸引性基を有する化合物、特開昭62-106895号に記された一分子内に $\text{PO}-\text{X}$ 結合(Xは上記と同義)と電子吸引性基を有する化合物、特開昭62-106887号に記された一分子内に $\text{C}-\text{X}'$ 結合(X'はXと同義または $-\text{SO}_2-$ を表す)と電子吸引性基を有する化合物が挙げられる。

本発明の目的をより十分に達成するためには一般式〔C-I〕の化合物の化合物の中でも一般式〔C-II〕で表されるものが好ましい。

一般式〔C-II〕



(Time) Dyeは $\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{1''}$ あるいはEAGの少なくとも一つと結合する。

一般式〔C-II〕のPWRに相当する部分について説明する。

Xは酸素原子($-\text{O}-$)、硫黄原子($-\text{S}-$)、窒素原子を含む基($-\text{N}(\text{R}^{1''})-$)を表す。

$\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{1''}$ および $\text{R}^{1''}$ は水素原子以外の基、または単なる結合を表す。

$\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{1''}$ 、及び $\text{R}^{1''}$ で表される水素原子以外の基としてはアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基などがあり、これらは置換基を有していてもよい。

$\text{R}^{1'}$ 及び $\text{R}^{1''}$ は置換あるいは無置換のアル

キル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、スルホニル基などが好ましい。 $\text{R}^{1'}$ 、および $\text{R}^{1''}$ の炭素数は1~40が好ましい。

$\text{R}^{1''}$ は置換基あるいは無置換のアシル基、スルホニル基が好ましい。例としては $\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{1''}$ の時に述べたアシル基、スルホニル基と同様である。炭素数は1~40が好ましい。

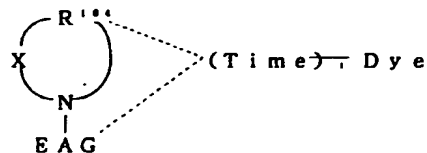
$\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{1''}$ 及び $\text{R}^{1''}$ は互いに結合して五ないし八員の環を形成しても良い。

Xとしては酸素が特に好ましい。

EAGについては後述する。

さらに本発明の目的を達成するためには一般式〔C-II〕で表される化合物の中でも一般式〔C-III〕で表されるものが好ましい。

一般式〔C-III〕



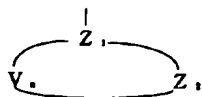
(Time) Dyeは R^{101} 、EAGの少なくとも一方に結合する。

Xは前記と同じ意味を表わす。

R^{101} はX、窒素原子と結合し、窒素原子を含めて五ないし八員の単環あるいは縮環の複素環を形成する原子群を表す。

EAGは、還元性物質から電子を受け取る基を表し、窒素原子に結合する。EAGとしては次の一般式〔A〕で表される基が好ましい。

一般式〔A〕



一般式〔A〕において、

Z_1 は $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Sub$ あるいは $-\overset{|}{N}-$ を表す。

V_1 は Z_1 、 Z_2 とともに三ないし八員の芳香族を形成する原子段を表しnは三から八の整数を表す。

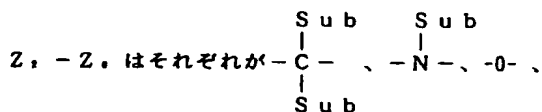
吸引性基によつて置換されたアリール基、あるいは複素環基である。EAGのアリール基あるいは複素環基に結合する置換基は化学物全体の物性を調節するために利用することができる。化合物全体の物性の例としては、電子の受け取り易さを調節できる他、例えば水溶性、油溶性、拡散性、昇華性、融点、ゼラチンなどのバインダーに対する分散性、求核性基に対する反応性、親電子性基に対する反応性等を調節するのに利用することが出来る。

EAGの具体的な例は欧州特許公開220746A2号第6～7頁に記述されている。

Timeは窒素-酸素、窒素-窒素あるいは窒素-硫黄結合の開裂をひきがねとして、後続する反応を介してDyeを放出する基を表す。

Timeで表される基は種々公知であり、例えば特開昭61-147244号(5)頁-(6)頁、同61-236549号(8)-(10)頁、特願昭61-88625(36)頁-(44)頁に記載の基が挙げられる。

V_1 、 $-Z_1-$ 、 V_2 、 $-Z_2-$ 、 V_3 、 $-Z_3-$ 、 V_4 、 $-Z_4-$ 、 V_5 、 $-Z_5-$ 、 V_6 、 $-Z_6-$ 、 V_7 、 $-Z_7-$ 、 V_8 、 $-Z_8-$ 、 V_9 、 $-Z_9-$ 、 V_{10} 、 $-Z_{10}-$ である。



$-S-$ 、あるいは $-SO_2-$ を表し、Subはそれぞれが単なる結合(パイ結合)、水素原子あるいは以下に記した置換基を表す。Subはそれぞれが同じであつても、またそれぞれが異なつても良く、またそれぞれ互いに結合して三ないし八員の飽和あるいは不飽和の炭素環あるいは複素環を形成してもよい。

一般式〔A〕では、置換基のハメット置換基数シグマパラの総和が+0.50以上、さらに好ましくは+0.70以上、最も好ましくは+0.85以上になるようにSubを選択する。

EAGは、好ましくは、少なくとも一つの電子

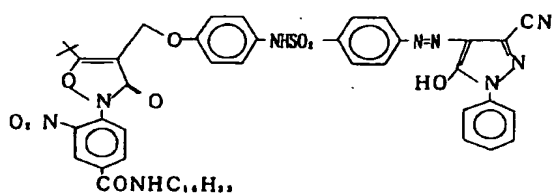
Dyeが表わす色素にはアゾ色素、アゾメチン色素、アントラキノン色素、ナフトキノ色素、スチリル基、ニトロ色素、キノリン色素、カルボニル色素、フタロシアニン色素などがある。なおこれらの色素は現像時に複色可能な一時的に短波化した形で用いることもできる。

具体的にはEP76,492A号、特開昭59-165054号に開示されたDyeが利用できる。

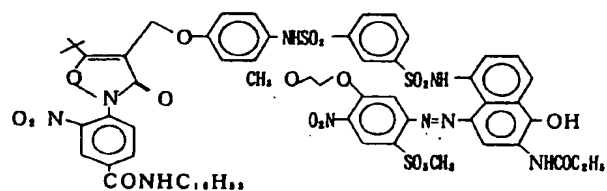
上記一般式〔CⅡ〕又は〔CⅢ〕で表わされる化合物はそれ自体写真層中で非移動性であることが必要で、そのためにEAG、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 又はXの位置(特にEAGの位置)に炭素数8以上のバラスト基を有していることが望ましい。

以下に本発明に用いる被還元性色素供与性化合物の代表的な具体例を列記するが、本発明はこれらに限られるものではなく、欧州特許公開220746A2号、公開技報87-6199等に記述されている色素供与性化合物も使用できる。

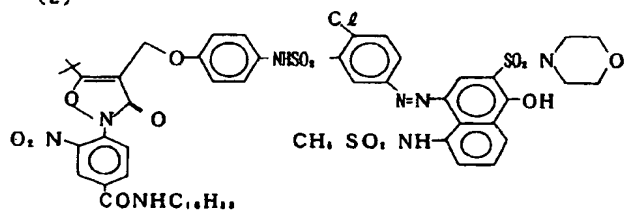
色素供与性化合物(1)



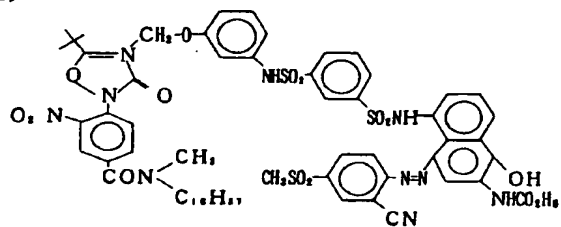
(3)



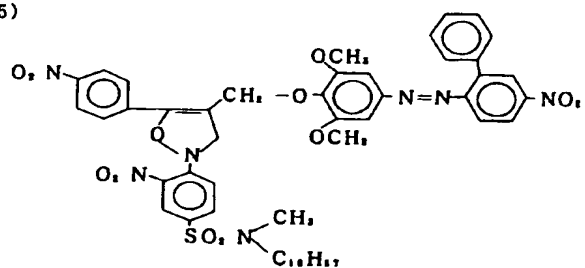
(2)



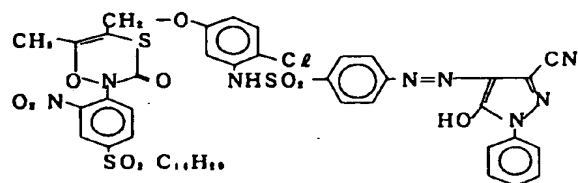
(4)



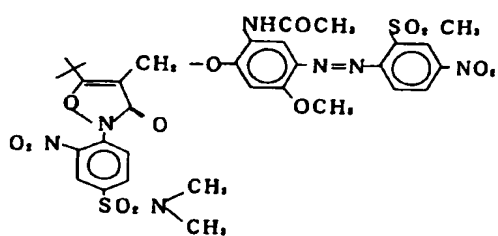
(5)



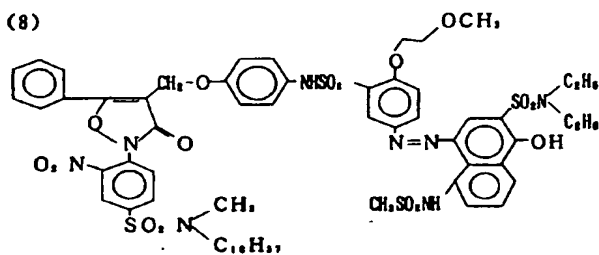
(7)



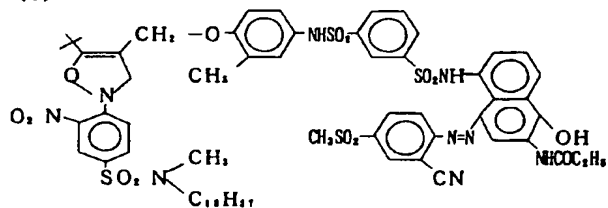
(6)



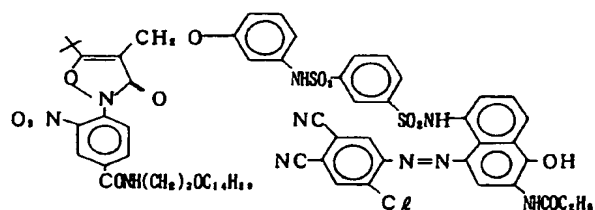
(8)



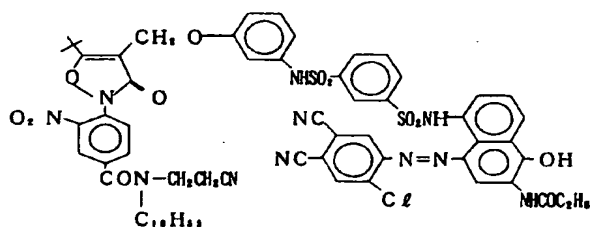
(9)



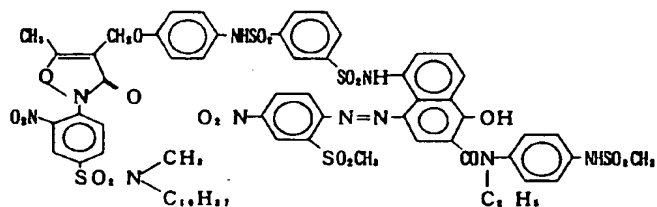
(11)



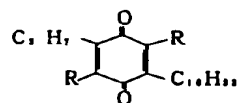
(10)



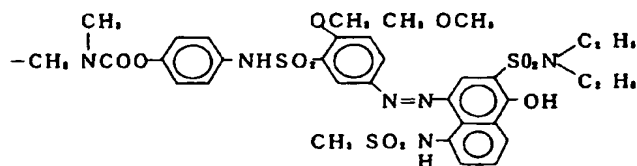
(12)



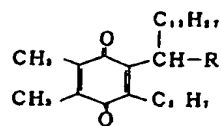
(13)



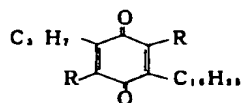
R:



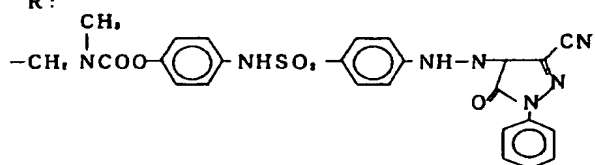
(15)



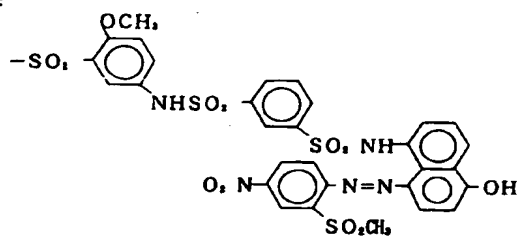
(14)



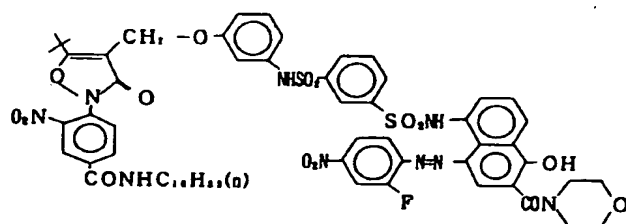
R:



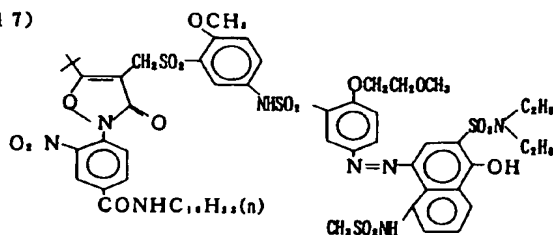
R:



(16)



(17)

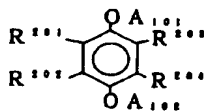


これらの化合物は、各々前記に引用した特許明細に記載の方法によつて合成することができる。

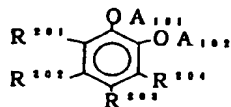
色素供与性化合物の使用量は、色素の吸光係数にもよるが、0.05～5ミリモル/ m^2 、好ましくは0.1～3ミリモル/ m^2 の範囲である。色素供与性物質は単独でも2種以上組合わせても使用できる。また、黒色もしくは異なる色相の画像を得るために、特開昭60-162251号記載の如く、例えばシアン、マゼンタ、イエローの各色色素供与性物質を少なくとも1種ずつハロゲン化銀を含有する層中または隣接層中に混合して含有させる等、異なる色相を有する可動性色素を放出する色素供与性物質を2種以上混合して使用することもできる。

本発明では電子供与体および電子伝達剤(BTA)を用いるが、これらの化合物の詳細については欧州特許公開220746A2号、公開技報87-6199号等に記載されている。特に好ましい電子供与体(又はその前駆体)としては下記一般式(C)または(D)で表わされる化合物である。

一般式(C)



一般式(D)



式中、 A_{101} および A_{102} はそれぞれ水素原子あるいは求核試薬により脱保護可能なフェノール性水酸基の保護基を表わす。

ここで、求核試薬としては、 OH^- 、 RO^- (R : アルキル基、アリール基など)、ヒドロキサム酸アニオン類 SO_2N^- などのアニオン性試薬や、1または2級のアミン類、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン類、アルコール類、チオール類などの非共有電子対を持つ化合物が挙げられる。

A_{101} 、 A_{102} の好ましい例としては水素原子、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオ

キシカルボニル基、ジアルキルホスホリル基、ジアリールホルホル基、あるいは特開昭59-197037号、同59-20105号に開示された保護基であつても良く、また A_{101} 、 A_{102} は可能な場合には R''' 、 R''' 、 R''' および R''' と互いに結合して環を形成しても良い。また A_{101} 、 A_{102} は共に同じであつても異つても良い。

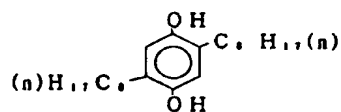
R''' 、 R''' 、 R''' および R''' はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、スルホ基、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アミド基、イミド基、カルボキシル基、スルホンアミド基などを表わす。これらの基は可能ならば置換基を有していてもよい。

但し、 R''' ～ R''' の合計の炭素数は8以上である。また、一般式(C)においては R''' と R''' および/または R''' と R''' が、一般式(D)においては R''' と R''' 、 R''' と R''' および/または R''' と R''' が互いに結合して飽和あるいは不飽和の環を形成してもよい。

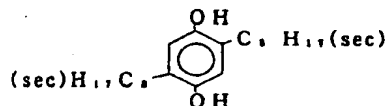
前記一般式〔C〕または〔D〕で表わされる電子供与体のなかで $R^{101} \sim R^{104}$ のうち少なくとも二つが水素原子以外の置換基であるものが好ましい。特に好ましい化合物は R^{101} と R^{102} の少なくとも一方、および R^{103} と R^{104} の少なくとも一方が水素原子以外の置換基であるものである。

電子供与体は複数併用してもよく、また電子供与体とその前駆体を併用してもよい。また電子供与体は本発明の還元性物質と同一の化合物であつてもよい。電子供与体の具体例を列举するがこれらの化合物に限定されるものではない。

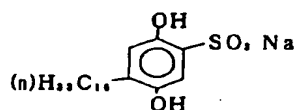
(ED-1)



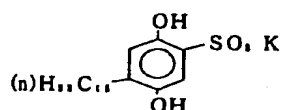
(ED-2)



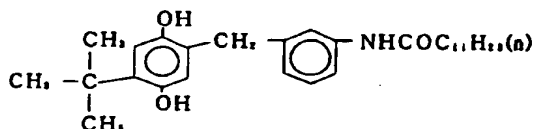
(ED-7)



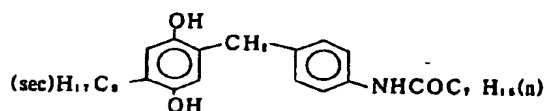
(ED-8)



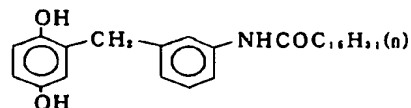
(ED-9)



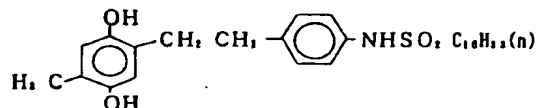
(ED-10)



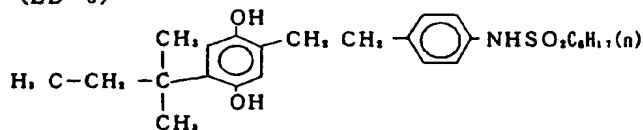
(ED-3)



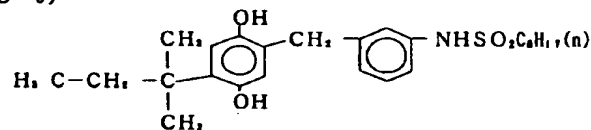
(ED-4)



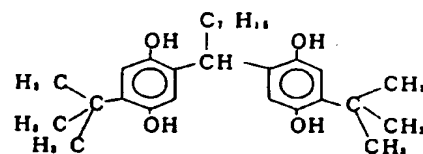
(ED-5)



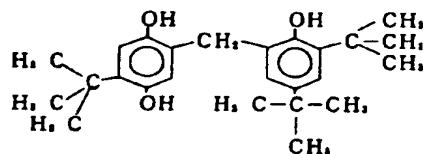
(ED-6)



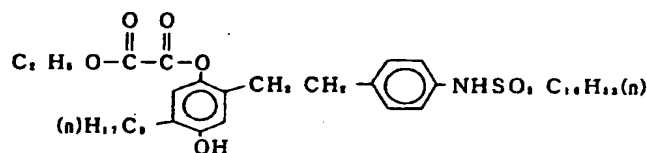
(ED-11)



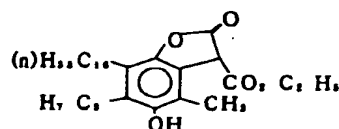
(ED-12)



(ED-13)



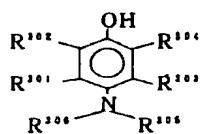
(ED-14)



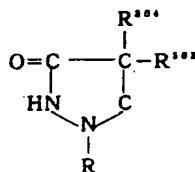
電子供与体（又はその前駆体）の使用量は広い範囲を持つが、好ましくはポジ色素供与性物質1モル当り0.01モル～50モル、特に0.1モル～5モルの程度が好ましい範囲である。またハロゲン化銀1モルに対し0.001モル～5モル、好ましくは0.01モル～1.5モルである。

これらの電子供与体と組合せて使用するETAとしては、ハロゲン化銀によつて酸化され、その酸化体が上記電子供与体をクロス酸化する能力を有する化合物であればどのようなものでも使用できるが、可動性のものが好ましい。

特に好ましいETAは次の一般式(X-I)あるいは(X-II)で表わされる化合物である。



(X-I)



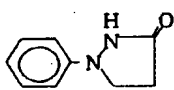
(X-II)

式中、Rはアリール基を表す。R¹⁰⁰¹、R¹⁰⁰²、R¹⁰⁰³、R¹⁰⁰⁴、R¹⁰⁰⁵、R¹⁰⁰⁶及びR¹⁰⁰⁷は水素原子、ハロゲン原子、アシルアミノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキル基又はアリール基を表し、可能な場合は置換されていてもよい。また、これらはそれぞれ同じであつても異なつていてもよい。

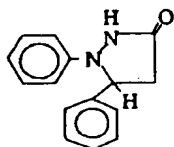
本発明においては、一般式(X-II)で表わされる化合物が特に好ましい。一般式(X-II)において、R¹⁰⁰¹、R¹⁰⁰²、R¹⁰⁰³及びR¹⁰⁰⁴は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10の置換アルキル基、及び置換または無置換のアリール基が好ましく、更に好ましくは水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、フェニル基又は水酸基、アルコキシ基、スルホ基、カルボキシル基等の親水性基で置換されたフェニル基である。

以下にETAの具体例を示す。

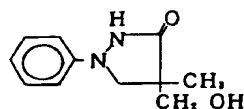
(X-1)



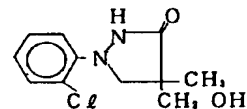
(X-2)



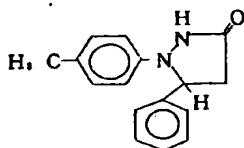
(X-7)



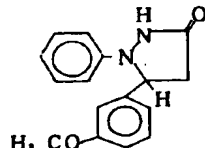
(X-8)



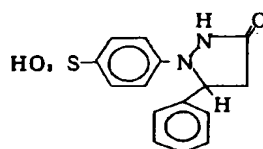
(X-3)



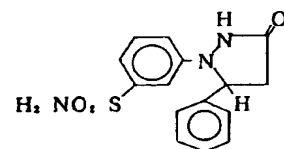
(X-4)



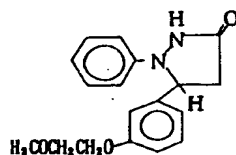
(X-9)



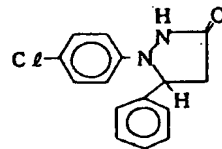
(X-10)



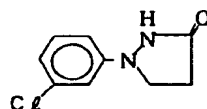
(X-5)



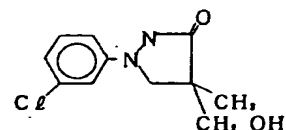
(X-6)



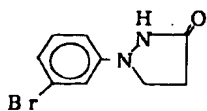
(X-11)



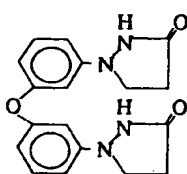
(X-12)



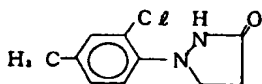
(X-13)



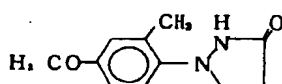
(X-14)



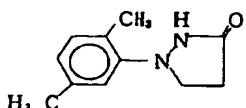
(X-15)



(X-16)



(X-17)



シクロヘキセス-2-エン-1, 4-ジオン型化合物の他、電子移動反応によりETAを放出する化合物、分子内求核置換反応によりETAを放出する化合物、フタリド基でブロックされたETA前駆体、インドメチル基でブロックされたETA前駆体等を挙げることが出来る。

本発明に用いられるETA前駆体は公知の化合物であり、例えば米国特許第767, 704号、同第3, 241, 967号、同第3, 246, 988号、同第3, 285, 978号、同第3, 462, 266号、同第3, 586, 506号、同第3, 615, 439号、同第3, 650, 749号、同第4, 209, 580号、同第4, 330, 617号、同第4, 310, 612号、英国特許第1, 023, 701号、同第1, 231, 830号、同第1, 258, 924号、同第1, 346, 920号、特開昭57-40245号、同58-1139号、同58-1140号、同59-178458号、同59-182449号、同59-182450号等に記載の現像薬プレカ

本発明で用いるETA前駆体とは、感光材料の使用前の保存中においては、現像作用を有しないが、適当な賦活剤（例えば塩基、求核剤等）或いは加熱等の作用により初めてETAを放出することの出来る化合物である。

特に本発明で使用するETA前駆体は、ETAの反応性官能基がプロツキング基でブロックされているために、現像前にはETAとしての機能を有しないが、アルカリ条件下もしくは加熱されることによりプロツキング基が開裂するためにETAとして機能することが出来る。

本発明で使用するETA前駆体としては、たとえば1-フェニル-3-ピラゾリジノンの2及び3-アシル誘導体、2-アミノアルキル又はヒドロキシルアルキル誘導体、ハイドロキノン、カテコール等の金属塩（鉛、カドミウム、カルシウム、バリウム等）、ハイドロキノンのハロゲン化アシル誘導体、ハイドロキノンのオキサジン及びビスオキサジン誘導体、ラクトン型ETA前駆体、4級アンモニウム基を有するハイドロキノン前駆体、

ーサーを用いることができる。

特に特開昭59-178458号、同59-182449号、同59-182450号等に記載の1-フェニル-3-ピラゾリジノン類の前駆体が好ましい。

ETAとETA前駆体を併用することもできる。

本発明において電子供与体とETAの組合せは、好ましくは熱現像カラー感光材料中に内蔵せしめられる。電子供与体、ETAまたはそれらの前駆体はそれぞれ2種以上組合せて用いることができ、感光材料中の乳剤層（青感層、緑感層、赤感層、赤外感層、紫外感層等）各々に添加することも、一部の乳剤層にのみ添加することも、又、乳剤隣接層（ハレーション防止層、下塗層、中間層、保護層等）に添加することも、更にはすべての層に添加することもできる。電子供与体とETAは同一層に添加することも別層に添加することもできる。また、これらの還元剤は色素供与性物質と同一層に添加することも、別の層に添加することもできるが、耐拡散の電子供与体は色素供与性物質

と同一層に存在するのが好ましい。ETAは受像材料(色素固定層)に内蔵することもできるし、熱現像時、微量の水を存在させる場合には、この水に溶解させてもよい。電子供与体、ETAまたはそれらの前駆体の好ましい使用量は色素供与性物質1モルに対し、総量で0.01~50モル、好ましくは0.1~5モル、ハロゲン化銀1モルに対し、総量で0.001~5モル、好ましくは0.01~1.5モルである。

また、ETAは還元剤全体の60モル%以下、好ましくは40モル%以下である。ETAを水に溶解させて供給する場合のETAの濃度は10⁻⁴モル/l~1モル/lが好ましい。

本発明の還元性物質、色素供与性物質、電子供与体、電子伝達剤またはそれらの前駆体およびその他の疏水性添加剤を親水性コロイド層に導入するには、高沸点有機溶媒例えばフタル酸アルキルエステル(ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等)、リン酸エステル(ジフェニルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリ

シクロヘキシルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、ジオクチルブチルフォスフェート)、クエン酸エステル(例えばアセチルクエン酸トリブチル)、安息香酸エステル(例えば安息香酸オクチル)、アルキルアミド(例えばジエチルラウリルアミド)、脂肪酸エステル類(例えばジブチルキシエチルサクシネート、ジオクチルアゼレート)、トリメシン酸エステル類(例えばトリメシン酸トリブチル)特願昭61-231500号記載のカルボン酸類、特開昭59-83154号、同59-178451号、同59-178452号、同59-178453号、同59-178454号、同59-178455号、同59-178457号に記載の化合物等を用いて米国特許2,322,027号に記載の方法を用いたり、又は沸点約30℃~160℃の有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルの如き低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、 β -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、シクロヘキサ

-106882号等に記載の方法)。

疏水性物質を親水性コロイドに分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば特開昭59-157636号の第(37)~(38)頁に界面活性剤として挙げたものを使うことができる。

本発明の熱現像感光材料は、基本的には支持体上に感光性ハロゲン化銀、バインダー、電子供与体、電子伝達剤、被還元性色素供与性化合物を有するものであり、さらに必要に応じて有機金属塩酸化剤などを含有させることができる。これらの成分は同一の層に添加することが多いが、反応可能な状態であれば別層に分割して添加することもできる。例えば着色している色素供与性化合物はハロゲン化銀乳剤の下層に存在させると感度の低下を防げる。還元剤は熱現像感光材料に内蔵するのが好ましいが、例えば後述する色素固定材料から拡散させるなどの方法で、外部から供給するようにしてもよい。

イエロー、マゼンタ、シアンの3原色を用いて

ノン等に溶解した後、親水性コロイドに分散される。上記の高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とを混合して用いてもよい。さらに分散後、必要に応じて限外濾過等により低沸点有機溶媒を除去して用いることもできる。高沸点有機溶媒の量は用いられる色素供与性物質1gに対して10g以下、好ましくは5g以下である。又、耐拡散性の還元剤1gに対して5g以下、好ましくは2g以下である。更にバインダー1gに対して高沸点有機溶媒1g以下、好ましくは0.5g以下、さらに好ましくは0.3g以下が適当である。又特公昭51-39853号、特開昭51-59943号に記載されている重合体による分散法も使用することができる。その他乳剤中に直接分散するか、あるいは、水又はアルコール類に溶解した後ゼラチン中若しくは乳剤中に分散することもできる。

水に実質的に不溶な化合物の場合には、前記方法以外にバインダー中に微粒子にして分散含有させることができる。(例えば特開昭59-174830号、同53-102733号、特願昭62

色度図内の広範囲の色を得るためには、少なくとも3層のそれぞれ異なるスペクトル領域に感光性を持つハロゲン化銀乳剤層を組み合わせる。例えば青感層、緑感層、赤感層の3層の組み合わせ、緑感層、赤感層、赤外感光層の組み合わせなどがある。各感光層は通常型のカラー感光材料で知られている種々の配列順序を採ることができる。また、これらの各感光層は必要に応じて2層以上に分割してもよい。

熱現像感光材料には、保護層、下塗り層、中間層、黄色フィルター層、アンチハレーション層、バック層などの種々の補助層を設けることができる。

本発明に使用し得るハロゲン化銀は、塩化銀、臭化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、塩沃臭化銀のいずれでもよい。

本発明で使用するハロゲン化銀乳剤は、表面潜像型乳剤であつても、内部潜像型乳剤であつてもよい。内部潜像型乳剤は造核剤や光カプラセとを組合わせて直接反転乳剤として使用される。また、

粒子内部と粒子表層が異なる相を持つたいわゆるコアシエル乳剤であつてもよい。ハロゲン化銀乳剤は単分散でも多分散でもよく、単分散乳剤を混合して用いてもよい。粒子サイズは0.1~2 μ 、特に0.2~1.5 μ が好ましい。ハロゲン化銀粒子の晶癖は立方体、8面体、14面体、高アスペクト比の平板状その他のいずれでもよい。

具体的には、米国特許第4,500,626号第50欄、同第4,628,021号、リサーチ・ディスクロージャー誌(以下RDと略記する)17029(1978年)、特開昭62-253159号等に記載されているハロゲン化銀乳剤のいずれもが使用できる。

ハロゲン化銀乳剤は未後熟のまま使用してもよいが通常は化学増感して使用する。通常型感光材料用乳剤で公知の硫黄増感法、還元増感法、貴金属増感法などを単独または組合わせて用いることができる。これらの化学増感を含む素複素環化合物の存在下で行うこともできる(特開昭62-253159号)。

本発明において使用される感光性ハロゲン化銀の塗布量は、銀換算1mgないし10g/m²の範囲である。

本発明においては、感光性ハロゲン化銀と共に、有機金属塩を酸化剤として併用することもできる。このような有機金属塩の中、有機銀塩は、特に好ましく用いられる。

上記の有機銀塩酸化剤を形成するのに使用し得る有機化合物としては、米国特許第4,500,626号第52~53欄に記載のベンゾトリアゾール類、脂肪酸その他の化合物がある。また特開昭60-113235号記載のフェニルプロピオール酸銀などのアルキニル基を有するカルボン酸の銀塩や、特開昭81-249044号記載のアセチレン銀も有用である。有機銀塩は2種以上を併用してもよい。

以上の有機銀塩は、感光性ハロゲン化銀1モルあたり、0.01ないし10モル、好ましくは0.01ないし1モルを併用することができる。感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の塗布量合計は銀換算

で50mgないし10g/m²が適当である。

本発明においては種々のカブリ防止剤または写真安定剤を使用することができる。その例としては、RD17643(1978年)24~25頁に記載のアゾール類やアザインデン類、特開昭59-168442号記載の窒素を含むカルボン酸類およびリン酸類、あるいは特開昭59-111636号記載のメルカプト化合物およびその金属塩、特開昭82-87957に記載されているアセチレン化合物類などが用いられる。

本発明に用いられるハロゲン化銀は、メチン色素類その他によつて分光増感されてもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が含まれる。

具体的には、米国特許第4,617,257号、特開昭59-180550号、同60-140335号、RD17029(1978年)12~1

3頁等に記載の増感色素が挙げられる。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合わせを用いてもよく、増感色素の組合わせは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であつて、強色増感を示す化合物を乳剤中に含んでもよい（例えば米国特許第3,615,841号、特開昭63-23145号等に記載のもの）。

これらの増感色素を乳剤中に添加する時期は化学熟成時もしくはその前後でもよいし、米国特許第4,183,756号、同4,225,866号に従ってハロゲン化銀粒子の核形成前後でもよい。添加量は一般にハロゲン化銀1モル当たり 10^{-4} ないし 10^{-1} モル程度である。

感光材料や色素固定材料の構成層のバインダーには親水性のものが好ましく用いられる。その例としては特開昭62-253159号の(28)

る。また、高吸水性ポリマーを色素固定層やその保護層に使用すると、転写後に色素が色素固定材料から他のものに再転写するのを防止することができる。

本発明において、バインダーの塗布量は1㎡当たり20g以下が好ましく、特に10g以下、更には7g以下にするのが適当である。

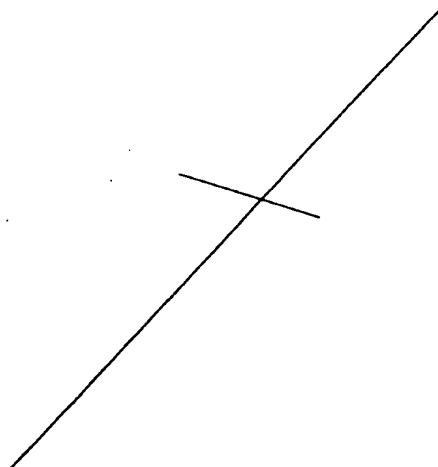
感光材料または色素固定材料の構成層（バック層を含む）には、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のヒビ割れ防止、圧力増減感防止等の膜物性改良の目的で種々のポリマーラテックスを含有させることができる。具体的には、特開昭62-245258号、同62-136848号、同62-110088号等に記載のポリマーラテックスのいずれも使用できる。特に、ガラス転移点の低い（40℃以下）ポリマーラテックスを媒染層に用いると媒染層のヒビ割れを防止することができ、またガラス転移点が高いポリマーラテックスをバック層に用いるとカール防止効果が得られる。

頁～(28)頁に記載されたものが挙げられる。

具体的には、透明か半透明の親水性バインダーが好ましく、例えばゼラチン、ゼラチン誘導体等のタンパク質またはセルロース誘導体、デンプン、アラビアゴム、デキストラン、プルラン等の多糖類のような天然化合物と、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド重合体、その他の合成高分子化合物が挙げられる。また、特開昭62-245260号等に記載の高吸水性ポリマー、すなわち $-COOM$ または $-SO_3M$ （Mは水素原子またはアルカリ金属）を有するビニルモノマーの単独重合体またはこのビニルモノマー同士もしくは他のビニルモノマーとの共重合体（例えばメタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、住友化学株式のスマカゲルL-5H）も使用される。これらのバインダーは2種以上組み合わせて用いることもできる。

微量の水を供給して熱現像を行うシステムを採用する場合、上記の高吸水性ポリマーを用いることにより、水の吸収を迅速に行うことが可能とな

本発明に用いる還元剤としては、熱現像感光材料の分野で知られているものを用いることができる。また、後述する還元性を有する色素供与性化合物も含まれる（この場合、その他の還元剤を併用することもできる）。また、それ自身は還元性を持たないが現像過程で求核試薬や熱の作用によ



色素供与性化合物、耐拡散性還元剤などの現水性添加剤は米国特許第2,322,027号記載の方法などの公知の方法により感光材料の層中に導入することができる。この場合には、特開昭59-83154号、同59-178451号、同59-178452号、同59-178453号、同59-178454号、同59-178455号、同59-178457号などに記載のような高沸点有機溶媒を、必要に応じて沸点50℃～160℃の低沸点有機溶媒と併用して、用いることができる。

高沸点有機溶媒の量は用いられる色素供与性化合物1gに対して10g以下、好ましくは5g以下である。また、バインダー1gに対して1cc以下、更には0.5cc以下、特に0.3cc以下が適当である。

特公昭51-39853号、特開昭51-59943号に記載されている重合物による分散法も使用できる。

水に実質的に不溶な化合物の場合には、前配方

にも適用できる。

本発明に好ましく用いられる色素固定材料は媒染剤とバインダーを含む層を少なくとも1層有する。媒染剤は写真分野で公知のものを用いることができ、その具体例としては米国特許第4,500,626号第58～59欄や特開昭61-88256号第(32)～(41)頁に記載の媒染剤、特開昭62-244043号、同62-244036号等に記載のものを挙げることができる。また、米国特許第4,463,079号に記載されているような色素受容性の高分子化合物を用いてもよい。

色素固定材料には必要に応じて保護層、剥離層、カール防止層などの補助層を設けることができる。特に保護層を設けるのは有用である。

感光材料および色素固定材料の構成層には、可塑剤、スベリ剤、あるいは感光材料と色素固定材料の剥離性改良剤として高沸点有機溶媒を用いることができる。具体的には特開昭62-253159号の(25)頁、同62-245253号などに記載されたものがある。

法以外にバインダー中に微粒子にして分散含有させることができる。

疎水性化合物を親水性コロイドに分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば特開昭59-157636号の第(37)～(38)頁に界面活性剤として挙げたものを使うことができる。

本発明においては感光材料に現像の活性化と同時に画像の安定化を図る化合物を用いることができる。好ましく用いられる具体的化合物については米国特許第4,500,626号の第51～52欄に記載されている。

色素の拡散転写により画像を形成するシステムにおいては感光材料と共に色素固定材料が用いられる。色素固定材料は感光材料とは別々の支持体上に別個に塗設される形態であっても、感光材料と同一の支持体上に塗設される形態であってもよい。感光材料と色素固定材料相互の関係、支持体との関係、白色反射層との関係は米国特許第4,500,626号の第57欄に記載の関係が本願

更に、上記の目的のために、各種のシリコンオイル(ジメチルシリコンオイルからシメチルシロキサンに各種の有機基を導入した変性シリコンオイルまでの総てのシリコンオイル)を使用できる。その例としては、信越シリコン(株)発行の「変性シリコンオイル」技術資料P6-18頁に記載の各種変性シリコンオイル、特にカルボキシ変性シリコン(商品名X-22-3710)などが有効である。

また特開昭62-215953号、同63-46449号に記載のシリコンオイルも有効である。

感光材料や色素固定材料には退色防止剤を用いてもよい。退色防止剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、あるいはある種の金属錯体がある。

酸化防止剤としては、例えばクロマン系化合物、クマラン系化合物、フェノール系化合物(例えばヒンダードフェノール類)、ハイドロキノン誘導体、ヒンダードアミン誘導体、スピロインデン系

化合物がある。また、特開昭61-159644号記載の化合物も有効である。

紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系化合物(米国特許第3,533,794号など)、4-チアゾリドン系化合物(米国特許第3,352,681号など)、ベンゾフェノン系化合物(特開昭60-2784号など)、その他特開昭54-48535号、同62-136641号、同61-88256号等に記載の化合物がある。また、特開昭62-260152号記載の紫外線吸収性ポリマーも有効である。

金属錯体としては、米国特許第4,241,155号、同第4,245,018号第3~36欄、同第4,254,195号第3~8欄、特開昭62-174741号、同61-88256号(27)~(29)頁、同63-199248号、特開昭62-234103号、同62-230595号等に記載されている化合物がある。

有用な退色防止剤の例は特開昭62-215272号(125)~(137)頁に記載されている。

剤としては、米国特許第4,678,739号第41欄、特開昭59-116655号、同62-245261号、同61-18942号等に記載の硬膜剤が挙げられる。より具体的には、アルデヒド系硬膜剤(ホルムアルデヒドなど)、アグリジン系硬膜剤、エポキシ系硬膜剤

($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ など)
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
 ビニルスルホン系硬膜剤(N,N' -エチレン-ビス(ビニルスルホンアセタミド)エタンなど)、 N -メチロール系硬膜剤(ジメチロール尿素など)、あるいは高分子硬膜剤(特開昭62-234157号などに記載の化合物)が挙げられる。

感光材料や色素固定材料の構成層には、塗布助剤、粘着性改良、スベリ性改良、帯電防止、現像促進等の目的で種々の界面活性剤を使用することができる。界面活性剤の具体例は特開昭62-173463号、同62-183457号等に記載されている。

感光材料や色素固定材料の構成層には、スベリ性改良、帯電防止、粘着性改良等の目的で有機フ

色素固定材料に転写された色素の退色を防止するための退色防止剤は予め色素固定材料に含有させておいてもよいし、感光材料などの外部から色素固定材料に供給するようにしてもよい。

上記の酸化防止剤、紫外線吸収剤、金属錯体はこれら同士を組み合わせ使用してもよい。

感光材料や色素固定材料には蛍光増白剤を用いてもよい。特に色素固定材料に蛍光増白剤を内蔵させるか、感光材料などの外部から供給させるのが好ましい。その例としては、K.Veenkataraman 編「The Chemistry of Synthetic Dyes」第V巻第8章、特開昭61-143752号などに記載されている化合物を挙げることができる。より具体的には、スチルベン系化合物、クマリン系化合物、ビフェニル系化合物、ベンゾオキサゾリル系化合物、ナフタルイミド系化合物、ピラゾリン系化合物、カルボスチリル系化合物などが挙げられる。

蛍光増白剤は退色防止剤と組み合わせ用いることができる。

感光材料や色素固定材料の構成層に用いる硬膜

ルオロ化合物を含ませてもよい。有機フルオロ化合物の代表例としては、特公昭57-9053号第8~17欄、特開昭61-20944号、同62-135826号等に記載されているフッ素系界面活性剤、またはフッ素油などのオイル状フッ素系化合物もしくは四フッ化エチレン樹脂などの固体状フッ素化合物樹脂などの疎水性フッ素化合物が挙げられる。

感光材料や色素固定材料にはマット剤を用いることができる。マット剤としては二酸化ケイ素、ポリオレフィンまたはポリメタクリレートなどの特開昭61-88256号(29)頁記載の化合物の他に、ベンゾグアナミン樹脂ビーズ、ポリカーボネート樹脂ビーズ、AS樹脂ビーズなどの特開昭62-110064号、同62-110065号記載の化合物がある。

その他、感光材料および色素固定材料の構成層には、熱溶剤、消泡剤、防菌防バイ剤、コロイダルシリカ等を含ませてもよい。これらの添加剤の具体例は特開昭61-88256号第(26)~(3

2)頁に記載されている。

本発明において感光材料及び／又は色素固定材料には画像形成促進剤を用いることができる。画像形成促進剤には銀塩酸化剤と還元剤との酸化還元反応の促進、色素供与性物質からの色素の生成または色素の分解あるいは拡散性色素の放出等の反応の促進および、感光材料層から色素固定層への色素の移動の促進等の機能があり、物理化学的な機能からは塩基または塩基ブレイカー、求核性化合物、高沸点有機溶媒(オイル)、熱溶剤、界面活性剤、銀または銀イオンと相互作用を持つ化合物等に分類される。ただし、これらの物質群は一般に複合機能を有しており、上記の促進効果のいくつかを合せ持つのが常である。これらの詳細については米国特許4,678,739号第38~40欄に記載されている。

塩基ブレイカーとしては、熱により脱炭酸する有機酸と塩基の塩、分子内求核置換反応、ロッセン転位またはベックマン転位によりアミン類を放出する化合物などがある。その具体例は米国特

用いることができる。

ここでいう現像停止剤とは、適正現像後、速やかに塩基を中和または塩基と反応して膜中の塩基濃度を下げ現像を停止する化合物または銀および銀塩と相互作用して現像を抑制する化合物である。具体的には、加熱により酸を放出する酸ブレイカー、加熱により共存する塩基と置換反応を起す親電子化合物、または含窒素ヘテロ環化合物、ノルカプト化合物およびその前駆体等が挙げられる。更に詳しくは特開昭62-253159号(31)~(32)頁に記載されている。

本発明の感光材料や色素固定材料の支持体としては、処理温度に耐えることのできるものが用いられる。一般的には、紙、合成高分子(フィルム)が挙げられる。具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリステレン、ポリプロピレン、ポリイミド、セルロース類(例えばトリアセチルセルロース)またはこれらのフィルム中に酸化チタンなどの顔料を含有させたもの、更にポリプロピレンなどから作

る4,511,493号、特開昭62-65038号等に記載されている。

少量の水の存在下に熱現像と色素の転写を同時に行うシステムにおいては、塩基及び／又は塩基ブレイカーは色素固定材料に含有させるのが感光材料の保存性を高める意味で好ましい。

上記の他に、欧州特許公開210,660号、米国特許第4,740,445号に記載されている難溶性金属化合物およびこの難溶性金属化合物を構成する金属イオンと錯形成反応しうる化合物(錯形成化合物という)の組合せや、特開昭61-232451号に記載されている電解により塩基を発生する化合物なども塩基ブレイカーとして使用できる。特に前者の方法は効果的である。この難溶性金属化合物と錯形成化合物は、感光材料と色素固定材料に別々に添加するのが有利である。

本発明の感光材料及び／又は色素固定材料には、現像時の処理温度および処理時間の変動に対し、常に一定の画像を得る目的で種々の現像停止剤を

られるフィルム法合成紙、ポリエチレン等の合成樹脂バルブと天然バルブとから作られる混抄紙、ヤンキー紙、バライタ紙、コーティッドペーパー(特にキャストコート紙)、金属、布類、ガラス類等が用いられる。

これらは、単独で用いることもできるし、ポリエチレン等の合成高分子で片面または両面をラミネートされた支持体として用いることもできる。

この他に、特開昭62-253159号(29)~(31)頁に記載の支持体を用いることができる。

これらの支持体の表面に親水性バインダーとアルミナゾルや酸化スズのような半導性金属酸化物、カーボンブラックその他の帯電防止剤を塗布してもよい。

感光材料に画像を露光し記録する方法としては、例えばカメラなどを用いて風景や人物などを直接撮影する方法、プリンターや引伸機などを用いてリバーサルフィルムやネガフィルムを通して露光する方法、複写機の露光装置などを用いて、原画をスリットなどを通して定露露光する方法、画像

情報を電気信号を経由して発光ダイオード、各種レーザーなどを発光させ露光する方法、画像情報をCRT、液晶ディスプレイ、エレクトロルミネッセンスディスプレイ、プラズマディスプレイなどの画像表示装置に出力し、直接または光学系を介して露光する方法などがある。

感光材料へ画像を記録する光源としては、上記のように、自然光、タングステンランプ、発光ダイオード、レーザー光源、CRT光源などの米国特許第4,500,626号第56欄記載の光源を用いることができる。

また、非線形光学材料とレーザー光等のコヒーレントな光源を組み合わせた波長変換素子を用いて画像露光することもできる。ここで非線形光学材料とは、レーザー光のような強い光電界をあたえたときに現れる分極と電界との間の非線形性を発現可能な材料であり、ニオブ酸リチウム、リン酸二水素カリウム(KDP)、灰素酸リチウム、BaB₂O₆などに代表される無機化合物や、尿素誘導体、ニトロアニリン誘導体、例えば3-メチル-

4-ニトロピリジン-N-オキシド(POM)のようなニトロピリジン-N-オキシド誘導体、特開昭61-53462号、同62-210432号に記載の化合物が好ましく用いられる。波長変換素子の形態としては、単結晶光導波路型、ファイバー型等が知られておりそのいずれもが有用である。

また、前記の画像情報は、ビデオカメラ、電子スチルカメラ等から得られる画像信号、日本テレビジョン信号規格(NTSC)に代表されるテレビ信号、原画をスキャナーなど多数の画素に分割して得た画像信号、CG、CADで代表されるコンピュータを用いて作成された画像信号を利用できる。

感光材料及び/又は色素固定材料は、加熱現像もしくは色素の拡散転写のための加熱手段としての導電性の発熱体層を有する形態であってもよい。この場合の透明または不透明の発熱要素には、特開昭61-145544号明細書等に記載のものを利用できる。なおこれらの導電層は帯電防止層

としても機能する。

熱現像工程での加熱温度は、約50℃〜約250℃で現像可能であるが、特に約80℃〜約180℃が有用である。色素の拡散転写工程は熱現像と同時に進めてもよいし、熱現像工程終了後に進めてもよい。後者の場合、転写工程での加熱温度は、熱現像工程における温度から室温の範囲で転写可能であるが、特に50℃以上で熱現像工程における温度よりも約10℃低い温度までがより好ましい。

色素の移動は熱のみによっても生じるが、色素移動を促進するために溶媒を用いてもよい。

また、特開昭59-218443号、同61-238056号等に詳述されるように、少量の溶媒(特に水)の存在下で加熱して現像と転写を同時または連続して行う方法も有用である。この方式においては、加熱温度は50℃以上で溶媒の沸点以下が好ましい、例えば溶媒が水の場合は50℃以上100℃以下が望ましい。

現像の促進および/または拡散性色素の色素固

定層への移動のために用いる溶媒の例としては、水または無機のアルカリ金属塩や有機の塩基を含む塩基性水溶液(これらの塩基としては画像形成促進剤の項に記載したものが用いられる)を挙げることができる。また、低沸点溶媒、または低沸点溶媒と水もしくは塩基性水溶液との混合溶液なども使用することができる。また界面活性剤、カブリ防止剤、難溶性金属塩と錯形成化合物等を溶媒中に含ませてもよい。

これらの溶媒は、色素固定材料、感光材料またはその両者に付与する方法で用いることができる。その使用量は全塗布膜の最大膨潤体積に相当する溶媒の重量以下(特に全塗布膜の最大膨潤体積に相当する溶媒の重量から全塗布膜の重量を差引いた量以下)という少量でよい。

感光層または色素固定層に溶媒を付与する方法としては、例えば、特開昭61-147244号(26)頁に記載の方法がある。また、溶剤をマイクロカプセルに閉じ込めるなどの形で予め感光材料もしくは色素固定材料またはその両者に内蔵さ

せて用いることもできる。

また色素移動を促進するために、常温では固体であり高温では溶解する親水性熱溶剤を感光材料または色素固定材料に内蔵させる方式も採用できる。親水性熱溶剤は感光材料、色素固定材料のいずれに内蔵させてもよく、両方に内蔵させてもよい。また内蔵させる層も乳剤層、中間層、保護層、色素固定層いずれでもよいが、色素固定層および／またはその隣接層に内蔵させるのが好ましい。

親水性熱溶剤の例としては、尿素類、ピリジン類、アミド類、スルホンアミド類、イミド類、アルニール類、オキシム類その他の複素環類がある。

また、色素移動を促進するために、高沸点有機溶剤を感光材料及び／又は色素固定材料に含有させておいてもよい。

現像および／または転写工程における加熱方法としては、加熱されたブロックやプレートに接触させたり、熱板、ホットプレッサー、熱ローラー、ハロゲンランプヒーター、赤外および遠赤外ランプヒーターなどに接触させたり、高温の雰囲気中

を通過させるなどがある。

感光材料と色素固定材料とを重ね合わせ、密着させる時の圧力条件や圧力を加える方法は特開昭61-147244号(27)頁に記載の方法が適用できる。

本発明の写真要素の処理には種々の熱現像装置のいずれもが使用できる。例えば、特開昭59-75247号、同59-177547号、同59-181353号、同60-18951号、実開昭62-25944号等に記載されている装置などが好ましく使用される。

<実施例1>

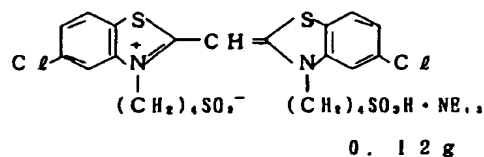
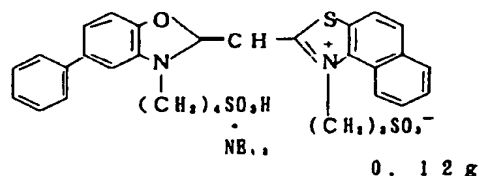
第5層の乳剤(I)の作り方について述べる。

良く攪拌しているゼラチン水溶液(水800cc中にゼラチン20g、臭化カリウム3g、および $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ の0.3gを加えて55℃に保温したもの)に下記(1)液と(2)液を同時に30分間かけて添加した。その後さらに下記(3)液と(4)液を同時に20分間かけて添加した。また(3)液の添加開始後、5分から下記の色素溶液を18分間で添加した。

水洗、脱塩後、石灰処理オセインゼラチン20gを加えてpHを6.2、pAgを8.5に調節した後、チオ硫酸ナトリウムと4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン、塩化金酸を加えて最適に化学増感した。このようにして平均粒子サイズ、0.40 μ の単分散14面体沃臭化銀乳剤600gを得た。

	(1) 液 水で180cc	(2) 液 水で180cc	(3) 液 水で350cc	(4) 液 水で350cc
AgNO_3 (g)	30g	—	70g	—
KBr (g)	—	20g	—	49g
KI (g)	—	1.8g	—	—

色素溶液



をメタノール160ccに溶かした液。

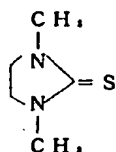
第3層の乳剤(II)の作り方について述べる。

良く攪拌されている水溶液(水730ml中に

ゼラチン20g、臭化カリウム0.30g、塩化ナトリウム6gおよび下記薬品A0.015gを加えて60.0℃に保温したもの)に下記(I)液と(II)液を同時に60分にわたって等流量で添加した。(I)液添加終了後下記増感色素のメタノール溶液(III)液を添加した。このようにして平均粒子サイズ0.45μmの色素を吸着した単分散立方体乳剤を調製した。

水洗、脱塩後、ゼラチン20gを加え、pHを6.4、pAgを7.8に調節したのち、60.0℃で化学増感を行った。この時用いた薬品は、トリエチルチオ尿素1.6mgと4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン100mgで熟成時間は55分間であつた。また、この乳剤の収量は635gであつた。

(薬品A)

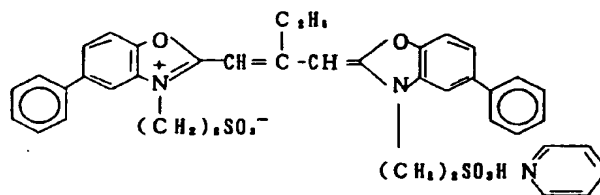


(III)液を同時に30分間にわたって等流量で添加した。このようにして平均粒子サイズ0.42μmの色素を吸着させた単分散臭化銀乳剤を調製した。

水洗、脱塩後石灰処理オセインゼラチン20gを加え、pHを6.4、pAgを8.2に調節した後、60℃に保温し、チオ硫酸ナトリウム9mg、塩化金酸0.01%水溶液6mL、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン190mgを加え、45分間化学増感を行った。乳剤の収量は635gであつた。

	I 液 (水を加えて 全体で 450 mL)	II 液 (水を加えて 全体で 400 mL)	III 液 (191-4を 加えて全体で 60 mL)
AgNO ₃	100g	—	—
KBr	—	70g	—
色素(a)	—	—	40mg
色素(b)	—	—	80mg

(増感色素C)

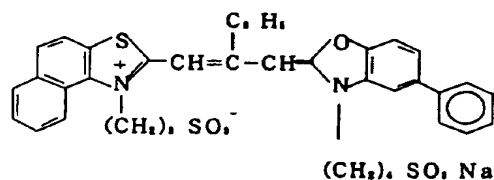


	I 液 (水を加えて 全体で 400 mL)	II 液 (水を加えて 全体で 400 mL)	III 液 (191-4を 加えて全体で 77 mL)
AgNO ₃	100.0g	—	—
KBr	—	56.0g	—
NaCl	—	7.2g	—
色素C	—	—	0.23g

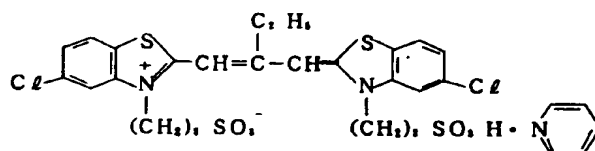
第1層の乳剤(III)の作り方について述べる。

良く攪拌しているゼラチン水溶液(水800mL中にゼラチン20g、臭化カリウム1g、およびHO(CH₂)₂S(CH₂)₂OH0.5gを加えて50℃に保温したもの)に下記(I)液と(II)液と

色素(a)



色素(b)



水酸化亜鉛の分散物の調製法について述べる。
平均粒子サイズが0.2 μの水酸化亜鉛12.5 g、分散剤としてカルボキシメチルセルロース1 g、ポリアクリル酸ソーダ0.1 gを4%ゼラチン水溶液100 ccに加えミルで平均粒径0.75 μmのガラスビーズを用いて30分間粉碎した。ガラスビーズを分離し、水酸化亜鉛の分散物をえた。

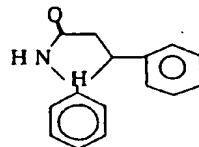
次に活性炭の分散物の調製法について述べる。
和光純薬佛製活性炭粉末(試薬、特級)2.5 g、分散剤として花王石鹼佛製デモールN1 g、ポリエチレングリコールノニルフエニルエーテル0.25 gを5%ゼラチン水溶液100 ccに加え、ミルで平均粒径0.75 μmのガラスビーズを用いて、120分間粉碎した。ガラスビーズを分離し、平均粒径0.5 μmの活性炭の分散物を得た。

次に、電子伝達剤の分散物の調製法について述べる。

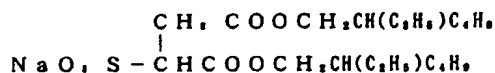
下記の電子伝達剤(X-2)10 g、分散剤としてポリエチレングリコールノニルフエニルエー

テル0.5 g、下記のアニオン性界面活性剤0.5 gを5%ゼラチン水溶液に加えてミルで平均粒径0.75 μmのガラスビーズを用いて60分間粉碎した。ガラスビーズを分離し、平均粒径0.3 μmの電子伝達剤の分散物を得た。

電子伝達剤 (X-2)



アニオン性界面活性剤



次に色素供与性化合物のゼラチン分散物の作り方について述べる

イエロー、マゼンタ、シアンそれぞれの色素供与性化合物を以下の処方のとおり、酢酸エチル50 ccに加え約60℃に加熱溶解させ均一な溶液とした。この溶液と石灰処理ゼラチンの10%水溶液100 g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ

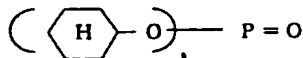
次に中間層用電子供与体③のゼラチン分散物の作り方について述べる。

下記の電子供与体③23.6 gと上記の高沸点溶媒①8.5 gを酢酸エチル30 ccに加え均一な溶液とした。この溶液と石灰処理ゼラチンの10%水溶液100 g、亜硫酸水素ナトリウム0.25 g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.3 gおよび水30 ccを攪拌混合した後、ホモジナイザーで10分間10000 rpmで分散した。この分散物を電子供与体③のゼラチン分散物と言う。

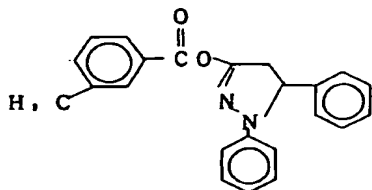
0.6 gおよび水50 ccを攪拌混合した後、ホモジナイザーで10分間、10000 rpmにて分散した。この分散液を色素供与性化合物のゼラチン分散物と言う。

	イエロー	マゼンタ	シアン
色素供与性化合物	(1) 13 g	(2) 15.5 g	(3) 16.6 g
電子供与体 (BD-9)	10.2 g	8.6 g	8.1 g
下記の高沸点溶媒①	6.5 g	7.8 g	8.3 g
下記の電子伝達剤・プレカーサー ②	0.8 g	0.13 g	0.13 g

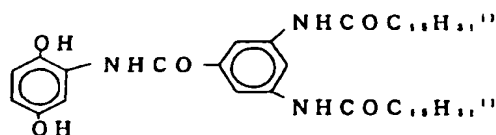
高沸点溶媒 ①



電子伝達剤プレカーサー ②



電子供与体 ③



以上の素材を用いて、下記表1に示す。多層構成の熱現像カラー感光材料101を作った。

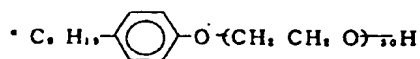
表 1. 感光材料 101 の構成

層ナンバー	層名		塗布量 (mg/m ²)
第 6 層	保護層	ゼラチン シリカ (サイズ 4 μ) ポリビニルアルコール (注 9) 水酸化亜鉛 界面活性剤 ④ (注 1) 界面活性剤 ⑤ (注 2) 水溶性ポリマー (注 3)	900 40 120 600 130 26 8
第 5 層	青感光層	感光性ハロゲン化銀乳剤 (I) イエロー色素供与性化合物 (I) ゼラチン 電子供与体 (BD-9) 高沸点溶媒 ① 電子伝達剤ブロッカー ② 水酸化亜鉛 カブリ防止剤 ⑥ 界面活性剤 ⑦ (注 5) 水溶性ポリマー (注 3)	銀換算 380 400 600 308 200 30 330 0.8 18 13
第 4 層	中間層	ゼラチン ラクトース 電子供与体 ③ 高沸点溶媒 ① 界面活性剤 ⑤ (注 2) 界面活性剤 ⑧ (注 6) 界面活性剤 ⑦ (注 5) 電子伝達剤 (X-2) 水溶性ポリマー (注 3) 硬膜剤 ⑨ (注 7)	700 500 130 48 15 61 2 81 19 37
第 3 層	緑感光層	感光性ハロゲン化銀乳剤 (II) マゼンタ色素供与性化合物 (2) ゼラチン 電子供与体 (BD-9) 高沸点溶媒 ①	銀換算 220 365 310 158 183

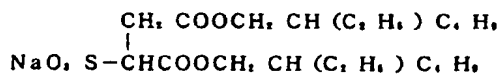
表 1. つづき

層ナンバー	層名		塗布量 (mg/m ²)
第 3 層	緑感光層	電子伝達剤ブロッカー ② 界面活性剤 ⑦ (注 5) 水溶性ポリマー (注 3) カブリ防止剤 ⑩ (注 8)	30 13 11 0.8
第 2 層	中間層	ゼラチン 水酸化亜鉛 電子供与体 ③ 高沸点溶媒 ① 界面活性剤 ⑦ (注 5) 界面活性剤 ⑧ (注 6) 界面活性剤 ⑤ (注 2) 水溶性ポリマー (注 3) 活性炭	790 300 130 73 2 100 11 12 25
第 1 層	赤感光層	感光性ハロゲン化銀乳剤 (III) シアン色素供与性化合物 (3) ゼラチン 電子供与体 (BD-9) 高沸点溶媒 ① 電子伝達剤ブロッカー ② 界面活性剤 ⑦ (注 5) 水溶性ポリマー (注 3) カブリ防止剤 ⑩ (注 8)	銀換算 230 343 330 163 172 34 10 5 0.7
支持体 ポリエチレンテレフタレート 96 μ (バック層にカーボンブラック塗布)			

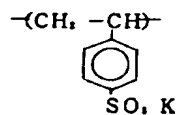
注 1) 界面活性剤 ④



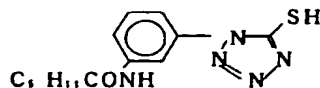
注 2) 界面活性剤 ⑤



注 3) 水溶性ポリマー



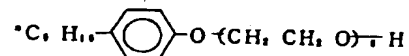
注 4) カブリ防止剤 ⑥



注 5) 界面活性剤 ⑦



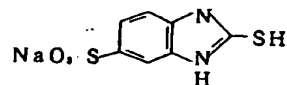
注 6) 界面活性剤 ⑧



注 7) 硬膜剤 ⑨

1, 2-ビス (ビニルスルホニルアセトアミド)
エタン

注 8) カブリ防止剤 ⑩



注 9) ポリビニルアルコール (分子量 2000)

次に色素固定材料の作り方について述べる。
次表の構成の色素固定材料 R-1 を作った。

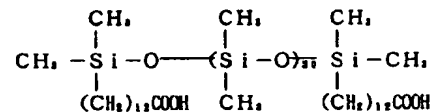
表2 受像材料 R-1 の構成

ナンバー	添加物	添加量 (g/m ²)
第3層	ゼラチン	0.05
	シリコンオイル (1)	0.04
	界面活性剤 (1)	0.001
	" (2)	0.02
	" (3)	0.10
	マツト剤 (1)	0.02
	ピコリン酸グアニジン	0.45
第2層	水溶性ポリマー (1)	0.24
	媒染剤 (1)	2.35
	水溶性ポリマー (1)	0.20
	ゼラチン	1.40
	水溶性ポリマー (2)	0.60
	高沸点溶媒 (1)	1.40
	ピコリン酸グアニジン	2.25
第1層	螢光増白剤 (1)	0.05
	界面活性剤 (5)	0.15
	ゼラチン	0.45
	界面活性剤 (3)	0.01
バック第1層	水溶性ポリマー (1)	0.04
	硬膜剤 (1)	0.30
支持体		
バック第1層	ゼラチン	3.25
	硬膜剤 (1)	0.25
バック第2層	ゼラチン	0.44
	シリコンオイル (1)	0.08
	界面活性剤 (4)	0.04
	界面活性剤 (5)	0.01
	マツト剤 (2)	0.03

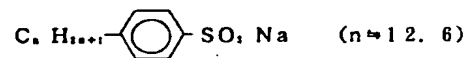
支持体 (I) の構成

層名称	組成物	膜厚 (μ)
表面下塗り層	ゼラチン	0.1
表面PE層 (グロッシー)	低密度ポリエチレン (密度0.923); 89.2部 表面処理した酸化チタン群青; 10.0部 ; 0.8部	45.0
バルブ層	上質紙 (LBKP/NBKP=1:1, 密度1.080)	92.6
表面PE層 (マツト)	高密度ポリエチレン (密度0.960)	36.0
表面下塗り層	ゼラチン コロイダルシリカ	0.05 0.05
Total		173.8

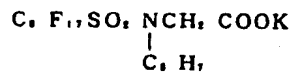
シリコンオイル (1)



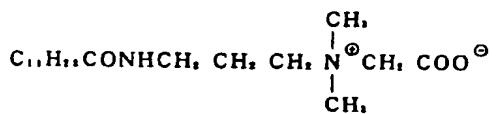
界面活性剤 (1)



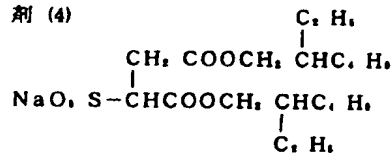
界面活性剤 (2)



界面活性剤 (3)



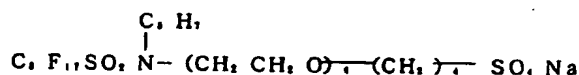
界面活性剤 (4)



螢光増白剤 (1)

2, 5ビス(5-ターシャリブチルベンゾ
オキサゾール(2))チオフェン

界面活性剤 (5)



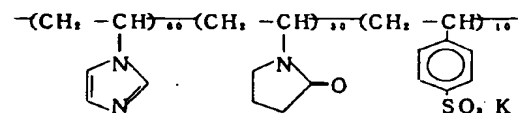
水溶性ポリマー (1)

スミカゲル L5-H (住友化学佛製)

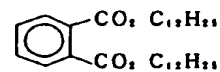
水溶性ポリマー (2)

デキストラン (分子量7万)

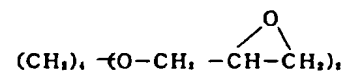
媒染剤 (1)



高沸点溶媒 (1)



硬膜剤 (1)



マツト剤 (1P)

シリカ

マツト剤 (2P)

ベンゾグアニミン樹脂

(平均粒径15μ)

感光材料101に対し、表3に示す内容で、添加剤の添加を行った以外は、感光材料101と全く同じ組成の感光材料102～120をそれぞれ作成した。

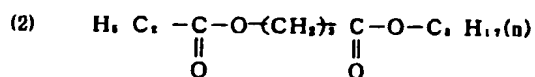
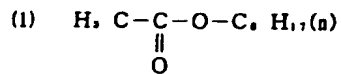
< 表 3 >

感光材料 No.	添 加 剤	添加層と添加量 (mg / ml)					
		1	2	3	4	5	6
101	—	—	—	—	—	—	—
102	(1) (比較例)	0.03	—	0.03	—	0.03	—
103	" "	0.06	—	0.06	—	0.06	—
104	" "	0.15	—	0.15	—	0.15	—
105	(2) (比較例)	0.04	—	0.04	—	0.04	—
106	" "	—	0.04	—	0.04	—	0.04
107	(3) (比較例)	0.05	—	0.05	—	0.05	—
108	" "	—	—	—	0.16	—	—
109	ES-6 (本発明)	0.03	—	0.03	—	0.03	—
110	" "	0.06	—	0.06	—	0.06	—
111	" "	—	—	—	0.18	—	—
112	ES-12 (本発明)	0.05	—	0.05	—	0.05	—
113	" "	—	0.03	—	0.03	—	0.03
114	" "	—	0.05	—	0.05	—	0.05
115	ES-16 (本発明)	—	0.05	—	0.05	—	0.05
116	" "	—	—	—	0.15	—	—

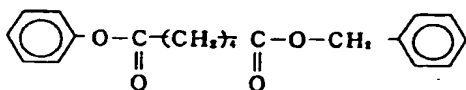
表 3 続き

感光材料 No.	添 加 剤	添加層と添加量 (mg / ml)					
		1	2	3	4	5	6
117	ES-41 (本発明)	0.04	—	0.04	—	0.04	—
118	" "	—	—	0.12	—	—	—
119	ES-66 (本発明)	0.06	—	0.06	—	0.06	—
120	" "	—	—	—	—	—	0.18

比較化合物



(3)



上記多層構成のカラー感光材料101～120にタングステン電球を用い、連続的に濃度に変化しているB、G、R及びグレーの色分解フィルターを通して5000ルクスで1/10秒間露光した。

この露光済みの感光材料を線速20mm/secで送りながら、その乳剤面に15ml/mlの水をワイヤーバーで供給し、その後直ちに受像材料と膜面が接するように重ね合わせた。

吸水した膜の温度が85℃となるように温度調節したヒートローラーを用い、15秒間加熱した。次に受像材料からひきはがすと、受像材料上にB、G、Rおよびグレーの色分解フィルターに対応してブルー、グリーン、レッド、グレーの鮮明な像がムラなく得られた。

グレー部のシアン、マゼンタ、イエロー各色の最高濃度(D_{max})ならびに最低濃度(D_{min})を測定した結果を〔表4〕に示す。

(表 4)

感光材料 No.	添 加 物	Dmax			Dmin		
		シ7	マ7	イ0-	シ7	マ7	イ0-
101		2.10	2.22	2.03	0.16	0.18	0.18
102	(1) (比較例)	2.10	2.21	2.04	0.16	0.18	0.18
103	" "	2.11	2.21	2.03	0.16	0.19	0.19
104	" "	2.10	2.22	2.04	0.17	0.20	0.19
105	(2) "	2.11	2.21	2.03	0.16	0.18	0.18
106	" "	2.10	2.22	2.04	0.16	0.18	0.18
107	(3) "	2.11	2.22	2.03	0.16	0.18	0.18
108	" "	2.10	2.22	2.04	0.16	0.19	0.18
109	ES-6 (本発明)	2.11	2.23	2.04	0.15	0.17	0.17
110	" "	2.10	2.22	2.03	0.14	0.16	0.16
111	" "	2.11	2.22	2.03	0.14	0.17	0.16
112	ES-12 "	2.10	2.22	2.04	0.14	0.17	0.16
113	" "	2.09	2.22	2.04	0.15	0.18	0.18
114	" "	2.11	2.21	2.03	0.14	0.17	0.17
115	ES-16 "	2.09	2.23	2.03	0.14	0.17	0.16
116	" "	2.10	2.22	2.04	0.14	0.17	0.17
117	ES-41 "	2.11	2.22	2.03	0.14	0.16	0.17
118	" "	2.10	2.23	2.04	0.14	0.17	0.17
119	ES-66 "	2.10	2.22	2.03	0.14	0.16	0.16
120	" "	2.10	2.22	2.04	0.14	0.17	0.17

< 実施例 2 >

実施例 1 のカラー感光材料 101 と同じ乳剤、
色素供与性物質を用いて表に示す構成の多層構成
のカラー感光材料 201 を作った。〔表 5〕

なお特記しない限り添加剤は感光材料 101 と
同じものを使用した。

(表 5)

層ナンバー	層 名	添 加 物	添加量 (g/m ²)
第 6 層	保 護 層	ゼラチン	0.91
		マツト剤 (シリカ)	0.03
		界面活性剤 (1F)	0.06
		界面活性剤 (2F)	0.13
		硬 膜 剤 (1F)	0.01
		塩基プレカーサー (1F)	0.30
第 5 層	青色感光光層	乳剤 (III)	銀量 0.30
		有機銀塩乳剤	" 0.25
		ゼラチン	1.00
		カブリ防止剤前駆体 (1F)	0.07
		イエロー色素供与性物質 (I)	0.50
		高沸点有機溶媒 (1F)	0.75
		電子供与体 (ED-12)	0.35
		界面活性剤 (3F)	0.05
		電子伝達剤 (X-5)	0.04
		熱 溶 剤 (1F)	0.20
		硬 膜 剤 (1F)	0.01
		塩基プレカーサー (1F)	0.27
		水溶性ポリマー (1F)	0.02
第 4 層	中 間 層	ゼラチン	0.75
		還元剤 (2F)	0.24
		界面活性剤 (1F)	0.02
		界面活性剤 (4F)	0.07
		水溶性ポリマー (1F)	0.02
		硬 膜 剤 (1F)	0.01
		塩基プレカーサー (1F)	0.25
第 3 層	緑色感光光層	乳剤 (II)	銀量 0.20
		有機銀塩乳剤	" 0.20
		ゼラチン	0.85
		カブリ防止剤前駆体 (1F)	0.04
		マゼンタ色素供与性物質 (2F)	0.37
		高沸点有機溶媒 (1F)*	0.55
		電子供与体 (ED-12)	0.20

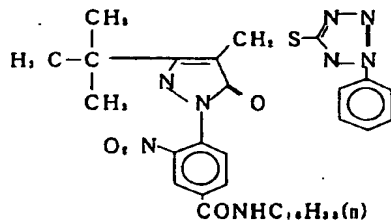
なお有機銀塩乳剤は以下のようにして調整した。

ゼラチン 20 g と 4-アセチルアミノフェニル
プロピオール酸 5.9 g を 0.1% 水酸化ナトリ
ウム水溶液 1000 ml とエタノール 200 ml
に溶解した。この溶液を 40℃ に保ち攪拌した。
この溶液に硝酸銀 4.5 g を水 200 ml に溶解
した液を 5 分間で加えた。次いで沈降法により過
剰の塩を除去した。その後 pH を 6.3 に合わせ
収量 300 g の有機銀塩分散物を得た。

また下記構造のかぶり防止剤前駆体 (I)* を色素
供与性物質に対し、0.2 倍モル加え、色素供与
性物質、電子供与体と共に実施例 1 の方法でオイル
分散して使用した。

層ナンバー	層 名	添 加 物	添加量 (g/㎡)
第 3 層	緑色光感光層	界面活性剤 (3F)	0. 0 4
		電子伝達剤 (X-5)	0. 0 4
		熱 溶 剤 (1F)	0. 1 6
		硬 膜 剤 (1F)	0. 0 1
		塩基プレカーサー (1F)	0. 2 5
		水溶性ポリマー (1F)	0. 0 2
第 2 層	中 間 層	ゼラチン	0. 8 0
		還 元 剤 (2F)	0. 2 4
		界面活性剤 (1F)	0. 0 6
		界面活性剤 (4F)	0. 1 0
		水溶性ポリマー (1F)	0. 0 3
		塩基プレカーサー (1F)	0. 2 5
第 1 層	赤色光感光層	乳剤 (I)	銀量 0. 2 0
		有機銀塩乳剤	" 0. 2 0
		増感色素 (1F)	1.07×10^{-1}
		ゼラチン	0. 8 5
		カブリ防止剤前駆体 (1F)	0. 0 4
		熱 溶 剤 (1F)	0. 1 6
		塩基プレカーサー (1F)	0. 2 5
		シアン色素供与性物質 (9)	0. 4 0
		高沸点有機溶媒 (1F)	0. 6 0
		電子供与体 (ED-12)	0. 2 0
		界面活性剤 (3F)	0. 0 4
		電子伝達剤 (X-5)	0. 0 4
		硬 膜 剤 (1F)	0. 0 1
		水溶性ポリマー (1F)	0. 0 2
		支 持 体 (ポリエチレンテラレート: 厚さ 100 μ)	
バック層	カーボンブラック	0. 4 4	
	ポリエステル	0. 3 0	
	ポリ塩化ビニル	0. 3 0	

カブリ防止剤前駆体 (17)



熱溶剤 (17)

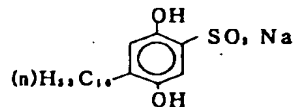
ベンゼンスルホンアミド

塩基ブレカーサー (17)

4-クロルフエニルスルホンル

酢酸グアニジン

還元剤 (27)



次に色素固定材料 (R-2) の作り方について述べる。

ポリ(アクリル酸メチル- CO-N,N -トリメチル-N-ベンジルアンモニウムクロライド)(アクリル酸メチルとベンジルアンモニウムクロライドの比率は1:1) 10gを200mlの水に溶解し、10%石灰処理ゼラチン100gと均一に混合した。この混合液に硬膜剤を加え二酸化チタンを分散したポリエチレンでラミネートした紙支持体上に90 μm のウエット膜厚に均一に塗布した。この試料を乾燥後、媒染層を有する色素固定材料 (R-2) として用いる。

感光材料201に、〔表6〕に示すように本発明の化合物を添加した以外は、感光材料201と全く同じ組成の感光材料202-207をそれぞれ作成した。

<表 6>

感光材料 No	添 加 剤	添加層と添加量 (g / m ²)					
		1	2	3	4	5	6
201	— (比較例)	—	—	—	—	—	—
202	(1) (比較例)	0.06	—	0.06	—	0.06	—
203	" "	—	0.06	—	0.06	—	0.06
204	ES-4 (本発明)	0.06	—	0.06	—	0.06	—
205	" "	—	0.06	—	0.06	—	0.06
206	ES-89 (本発明)	0.08	—	0.08	—	0.08	—
207	" "	—	—	—	0.24	—	—

実施例1と同様に感光材料を露光した後140℃に加熱したヒートブロック上で30秒間均一に加熱した。

色素固定材料 (R-2) の膜面側に1m²当たり20mlの水を供給した後、加熱処理の終了した上記感光材料をそれぞれ膜面が接するように固定材料と重ね合わせた。

その後80℃に加熱したラミネータに線速12mm/secで通したのち両材料をひきはがすといず

れの感光材料も色素固定材料上にディスクリミネーションの良好なポジ画像を得た。

グレー部のシアン、マゼンタ、イエロー各色のD_{max}、D_{min}を測定した結果を〔表7〕に示す。

<表 7>

感光材料 No	添 加 剤	D _{max}			D _{min}		
		シアン	マゼンタ	イエロー	シアン	マゼンタ	イエロー
201	— (比較例)	2.05	2.13	1.95	0.17	0.21	0.22
202	(1) "	2.05	2.13	1.96	0.17	0.21	0.22
203	" "	2.07	2.12	1.95	0.17	0.21	0.22
204	ES-4 (本発明)	2.06	2.14	1.96	0.16	0.20	0.20
205	" "	2.05	2.13	1.96	0.16	0.20	0.20
206	ES-89 "	2.07	2.12	1.96	0.16	0.19	0.20
207	" "	2.06	2.12	1.96	0.16	0.20	0.21

実施例1、2より、本発明の効果は明らかである。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

手続補正書

平成 / 年 / 2月 / 5日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 平成 / 年 特 願 第 / 99645 号

2. 発明の名称 熱現像カラー感光材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称 (520)富士写真フイルム株式会社

代表者 大 西 實



連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社
電話 (406) 2537

方式
審 査



4) 第7頁下から5行目の

「アミド誘導体と酸化」を

「アミド誘導体である。酸化」

と補正する。

5) 第8頁3行目の

「(I) (II) および (III)」を

「(I)、(II) および (III)」

と補正する。

6) 第9頁13行目の

「(I) (II)、または (III)」を

「(I)、(II) または (III)」

と補正する。

7) 第31頁9行目の

「キノノイド」を

「キノイド」

と補正する。

8) 第34頁11行目の

「酵素」を

「酸素」

と補正する。

4. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」
の欄、「発明の詳細な説明」
の欄

5. 補正の内容

明細書の「特許請求の範囲」の項の記載を別紙
-1の通り補正する。

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下
記の通り補正する。

1) 第6頁5行目の

「(I) (II) 又は (III)」を

「(I) (II) または (III)」

と補正する。

2) 第7頁下から10行目の

「(I) (II) および (III)」を

「(I)、(II) および (III)」

と補正する。

3) 第7頁下から8行目の

「(I) (II) および (III)」を

「(I)、(II) および (III)」

と補正する。

9) 第35頁下から2行目の

「原子段」を

「原子団」

と補正する。

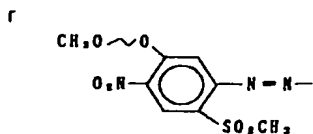
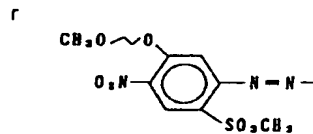
10) 第37頁3行目の

「化学物全体」を

「化合物全体」

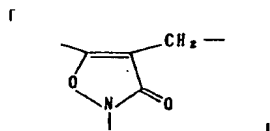
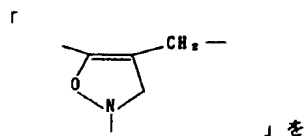
と補正する。

11) 第40頁(3)の化学構造式中の



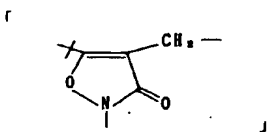
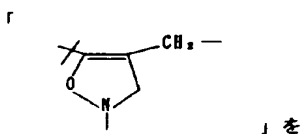
と補正する。

12) 第41頁(5)の化学構造式中の



と補正する。

13) 第43頁(9)の化学構造式中の



と補正する。

と補正する。

19) 第74頁1行目の

「本発明に」から

第76頁7行目の

「きる。」まで

を削除する。

20) 第116頁10行目の

「かぶり防止剤前駆体(1)*」を

「かぶり防止剤前駆体」

と補正する。

21) 第117頁の全文を別紙-2のとおり補正する。

22) 第118頁の全文を別紙-3のとおり補正する。

23) 第119頁1行目の

「カブリ防止剤前駆体(1)*」を

「カブリ防止剤前駆体④」

と補正する。

24) 第119頁3行目の

「熱溶剤(1)*」を

14) 第48頁15行目の

「本発明では」の後に

「非拡散性還元剤と、可動性の還元剤^をも併用するのが好ましい。その場合」

を挿入する。

15) 第63頁16行目の

「疏水性」を

「疎水性」

と補正する。

16) 第64頁2行目の

「ジオクチルブチルオスフェート」を

「ジオクチルブチルフォスフェート」

と補正する。

17) 第66頁2行目の

「疏水性」を

「疎水性」

と補正する。

18) 第66頁8～9行目の

「電子供与体、電子伝達剤」を

「還元剤」

「熱溶剤⑤」

と補正する。

25) 第119頁5行目の

「塩基プレカーサー(1)*」を

「塩基プレカーサー⑤」

と補正する。

26) 第119頁8行目の

「還元剤(2)*」を

「還元剤⑥」

と補正する。

以上

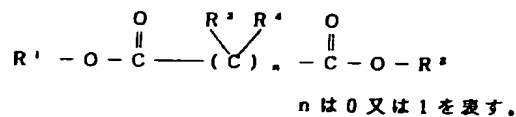
別紙-1

特許請求の範囲

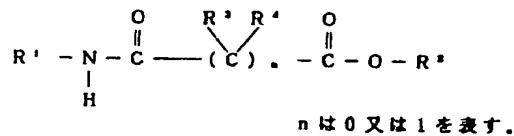
「支持体上に少なくとも感光性ハロゲン化銀、バインダー、還元されると拡散性の色素を放出する非拡散性色素供与性化合物、還元剤を有する熱現像カラー感光材料において、さらに以下の一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)または(Ⅲ)で表される化合物を少なくとも一種含有することを特徴とする熱現像カラー感光材料。

一般式

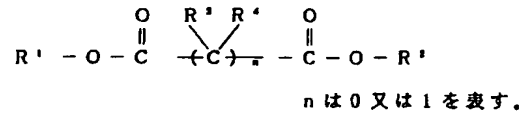
(Ⅰ)



(Ⅱ)



(Ⅲ)



一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)および(Ⅲ)におけるR¹、R²はそれぞれ置換又は無置換の、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。

さらにR³、R⁴は、水素原子、ハロゲン原子、それぞれ置換又は無置換の、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。」

別紙-2

(表 5)

層ナンバー	層名	添加剤	添加量 (g/ml)
第 6 層	保護層	ゼラチン	0.91
		マント剤(シリカ)	0.03
		界面活性剤 ⑤	0.06
		界面活性剤 ④	0.13
		硬膜剤 ②	0.01
		塩基プレカーサー⑬	0.30
第 5 層	青色感光層	乳剤(Ⅱ)	銀量0.30
		有機銀塩乳剤	0.25
		ゼラチン	1.00
		カブリ防止剤前駆体④	0.07
		イエロー色素供与性物質(Ⅰ)	0.50
		高沸点溶媒 ①	0.75
		電子供与体 (ED-12)	0.35
		界面活性剤 ⑦	0.05
		電子伝達剤 (X-5)	0.04
		熱溶剤 ⑬	0.20
		硬膜剤 ②	0.01
		塩基プレカーサー⑬	0.27
第 4 層	中間層	ゼラチン	0.75
		還元剤 ⑥	0.24
		界面活性剤 ⑤	0.02
		界面活性剤 ⑧	0.07
		水溶性ポリマー	0.02
		硬膜剤 ②	0.01
		塩基プレカーサー⑬	0.25
		乳剤(Ⅱ)	銀量0.20
		有機銀塩乳剤	0.20
		ゼラチン	0.85
第 3 層	緑色感光層	カブリ防止剤前駆体④	0.04
		マゼンタ色素供与性物質(Ⅱ)	0.37
		高沸点溶媒 ①	0.55
		電子供与体 (ED-12)	0.20
		界面活性剤 ⑦	0.04
		電子伝達剤 (X-5)	0.04

別紙-3

層ナンバー	層 名	添 加 剤	添加量 (g / ml)
第 3 層	緑色感光層	界面活性剤 ⑦	0.04
		電子伝達剤 (X - 5)	0.04
		熱 溶 剤 ⑬	0.16
		硬 膜 剤 ②	0.01
		塩基プレカーサー⑬	0.25
		水溶性ポリマー	0.02
第 2 層	中 間 層	ゼラチン	0.80
		還 元 剤 ⑥	0.24
		界面活性剤 ⑤	0.06
		界面活性剤 ⑧	0.10
		水溶性ポリマー	0.03
		塩基プレカーサー⑬	0.25
		硬 膜 剤 ②	0.01
第 1 層	赤色感光層	乳剤 (I)	銀量 0.20
		有機銀塩乳剤	0.20
		ゼラチン	0.85
		カブリ防止剤前駆体④	0.04
		熱溶剤⑬	0.16
		塩基プレカーサー⑬	0.25
		シアネ色素供与性物質(3)	0.40
		高沸点溶媒 ①	0.60
		電子供与体 (ED - 1 2)	0.20
		界面活性剤 ⑦	0.04
		電子伝達剤 (X - 5)	0.04
		硬 膜 剤 ②	0.01
		水溶性ポリマー	0.02
支 持 体 (ポリエチレンテトラート:厚さ100μ)			
バック層		カーボンブラック	0.44
		ポリエステル	0.30
		ポリ塩化ビニル	0.30